ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA,
W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

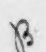
SIEBENUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT ZWEI TAFELN UND 132 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1911




Inhalt des siebenundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 16. Juni 1911.

Heft 2.

Ausgegeben am 30. Juni 1911.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 1. August 1911.

Heft 4.

Ausgegeben am 15. August 1911.

Bücherschau.

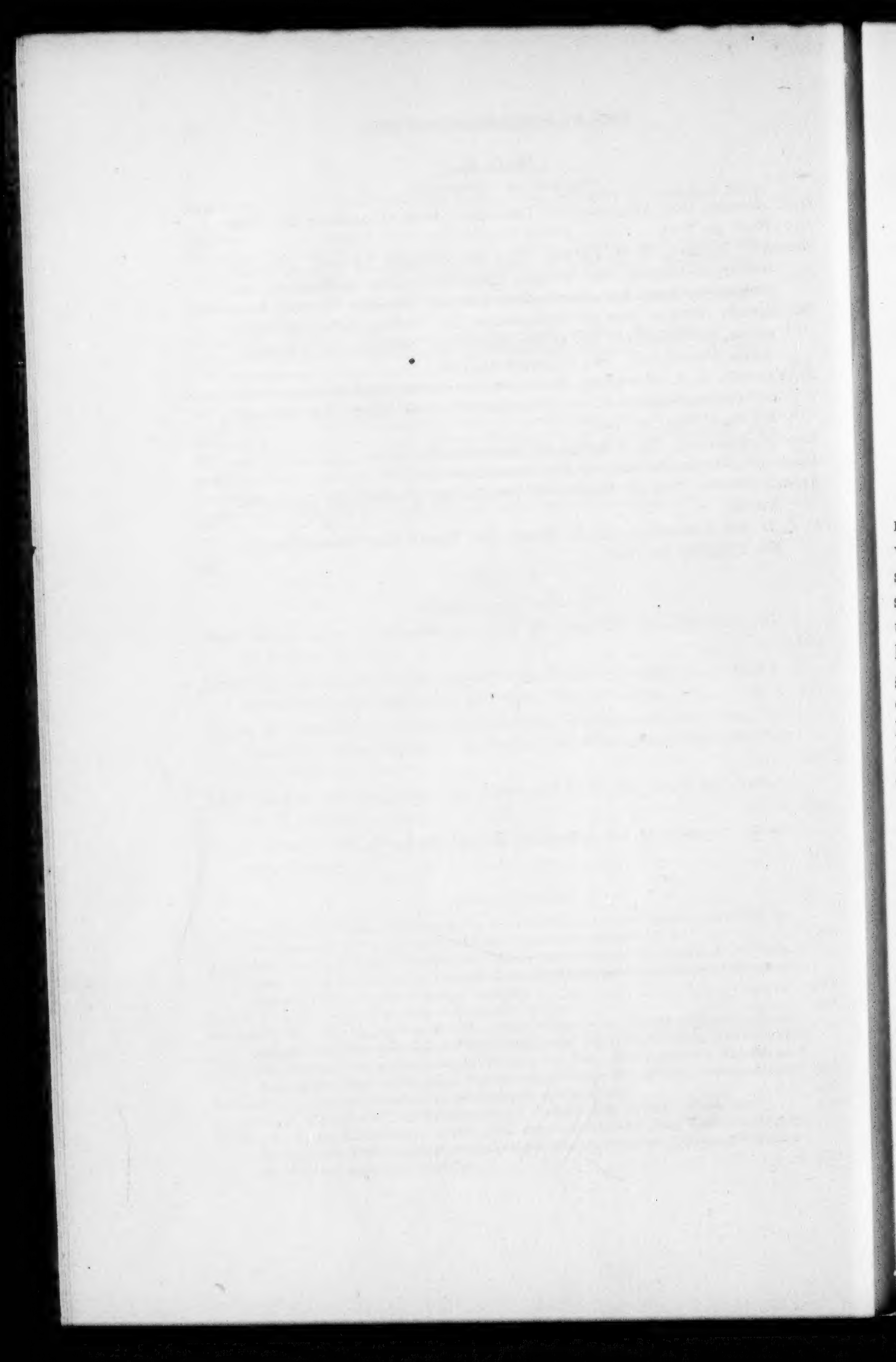
Heft 5.

Ausgegeben am 29. August 1911.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 6. Oktober 1911.



Über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale.

Von

Konrad Sichling.

(Mit 30 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 11.)

I. Teil. Über die Natur der Photochloride des Silbers.

§ 1. Einleitung. Unter den Photochloriden des Silbers versteht man unvollständig reduziertes Chlorsilber. Es handelt sich um Stoffe von variabler Zusammensetzung zwischen reinem Silber und reinem Chlorsilber. Die Photochloride zeichnen sich durch auffallende Farben aus; sie sind namentlich von Carey Lea, der ihnen auch den Namen gab, untersucht worden. Trotz zahlreicher Beobachtungen über die Entstehung der Photochloride ist die Natur derselben bis heute noch strittig geblieben. Indessen wäre es sehr wünschenswert, hierüber Klarheit zu erhalten, denn es handelt sich hier um Stoffe, die nach verschiedenen Richtungen hin wichtig sind. Zunächst stützt sich die Technik der Photographie so gut wie ausschliesslich auf die Photochloride und die entsprechenden Bromverbindungen des Silbers. Sodann tritt das Photochlorid durch die zersetzende Einwirkung des Lichtes auf das Chlorsilber auf, was eine umkehrbare Lichtwirkung ist[1]), die als solche für die photochemische Dynamik sehr interessant ist. Endlich hängt die Entscheidung über die Natur des Photochlorides zusammen mit der Frage nach dem halbwertigen Silber, welches im kristallisierten Ag_2F vorkommt und auch in den Lösungen von Silbersalzen nachgewiesen ist[2]).

Das Photochlorid entsteht nach Carey Lea[3]) durch Einwirkung

---

[1]) Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **30, 652** (1899).

[2]) Bose, Z. f. Elektroch. **13, 477** (1907) und weiter über die Verbindungen des halbwertigen Silbers; Guntz, Compt. rend. **110,** 1337 (1890) und **112,** 861 und 1212 (1891); **113,** 72; L. Wöhler und G. Rodewald, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **61, 54**—90.

[3]) Photogr. News. Lond. 1887, 337 und 385 und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908.

einer ganzen Anzahl von reduzierenden Agenzien auf *AgCl* (Zucker, phosphorige Säure, Kupferchlorür). Auch die Reduktion im Licht führt nach der Ansicht dieses Forschers zum Photochlorid[1]. Eine andere Darstellungsmethode besteht darin, kolloides Silber mit solchen Mengen Chlorwasser zu versetzen, die zur vollständigen Chlorierung nicht ganz hinreichen[2]. Auch durch Versetzen von *Ag*-Sol mit Chlorsilbermilch lässt sich das Photochlorid darstellen[3]. Schliesslich entsteht rosenrotes bis purpurfarbenes Photochlorid auch aus Chlorsilber und kristallisiertem Silber, wenn sie in mässiger Wärme aufeinander einwirken können. Dieser letztere Versuch stammt von Ed. Becquerel[4], und ähnlich arbeitete auch C. Lea[5].

Eine besonders auffällige Eigenschaft der Photochloride ist der Umstand, dass bei Behandlung mit Salpetersäure zwar der grösste Teil des Silbers herausgelöst wird, aber hartnäckig bleibt ein kleiner Teil zurück, so dass das Präparat nach der Behandlung mit Salpetersäure noch rosenrote Farbe zeigt[6].

Im folgenden schreiben wir statt Photochlorid zur Abkürzung *Ph*.

Bezüglich der Natur des *Ph* bestehen nun folgende Möglichkeiten:

I. Es ist zweiphasig:
 1. Es besteht aus amorphem Silber und Chlorsilber.
  a) Getrennt nebeneinander,
  b) das amorphe Silber ist auf dem Chlorsilber adsorbiert.
 2. Es besteht aus Silbersubchlorid (Ag_2Cl) und Chlorsilber.
  a) Nebeneinander oder auch
  b) adsorbiert.

II. Es ist einphasig:
 1. Es ist eine feste Lösung aus Ag_2Cl und *AgCl*.
 2. Es ist eine feste Lösung aus *Ag* und *AgCl*.

Carey Lea[7] nahm an, dass das *Ph* Chlorsilber ist, welches entweder amorphes Silber oder Halbchlorsilber (Ag_2Cl) adsorbiert enthält.

---

[1] Carey-Lea, Übersetzung von Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908, S. 33.

[2] Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 614 (1903).

[3] Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 616 (1903).

[4] Ann. Chim. Phys. **25**, 447 (bes. 454), siehe auch in Übersetzung: Zencker, Photochromie. Neuausgabe. Braunschweig 1900.

[5] Übersetzung von Lüppo-Cramer, S. 29.

[6] Ebenda S. 23.

[7] Übersetzung von Lüppo-Cramer, S. 33.

Lüppo-Cramer[1]) glaubt, dass *Ph* aus Chlorsilber mit adsorbiertem Silber besteht. Dementgegen hält Baur[2]) die *Ph* für feste Lösungen. Es sind dann die Fälle II. 1) und II. 2) nicht grundsätzlich voneinander verschieden, denn in der homogenen Phase sind eigentlich immer Chlorsilber, Halbchlorsilber und Silber nebeneinander anzunehmen. Ein Unterschied kann aber quantitativ doch vorhanden sein, je nachdem Halbchlorsilber in der festen Lösung als vorherrschende Stoffart vorhanden ist oder nicht. Nach der gegenwärtigen Lage ist die Auffassung der *Ph* als feste Lösung die wahrscheinlichere. Siehe die Diskussion bei Hermann Weisz[3]) und seine Schlussfolgerung.

Innerhalb der Lösungstheorie ist unentschieden:

1. ob das *Ph* ein wirkliches Stabilitätsgebiet zwischen kristallisiertem Ag und $AgCl$ hat, und wo seine Grenze liegt;
2. ob es eine Grenze der Löslichkeit des amorphen Ag gegenüber $AgCl$ gibt, oder ob ununterbrochene Löslichkeit herrscht;
3. ob das Halbchlorsilber eine merkliche Stabilität in der homogenen Photochloridphase besitzt.

Die Gesamtheit dieser Fragen kann durch Messung solcher Variablen beantwortet werden, auf die sich die Theorie der binären Gemische erstreckt. — Hätte man es mit solchen Gebilden zu tun, die sich reversibel schmelzen lassen, so wäre z. B. das Schmelzdiagramm dazu geeignet. Die reversible Schmelzbarkeit existiert aber nicht, die *Ph* müssen bei gewöhnlicher Temperatur untersucht werden. Hier hat man zunächst die Methode der Löslichkeitsbestimmung. Diese kommt hier nur indirekt in Frage, da es sich um für die Gewichtsanalyse unlösliche Stoffe handelt. Weitere Methoden sind die Bestimmung des Fliessdruckes, resp. der Härte und der Leitfähigkeit. Allein diese Verfahren eignen sich bloss für Produkte, die aus dem Schmelzfluss erstarrt sind, weil im allgemeinen nur dann die Gefügebestandteile so regelmässig angeordnet sind, dass diese empirischen Methoden brauchbar werden. Schliesslich haben wir noch die Methode der Potentialmessung, die hier auch grundsätzlich gangbar ist.

Einem *Ph* von bestimmter Zusammensetzung muss ein definiertes Potential zukommen, das an unangreifbaren Elektroden zu messen ist. Die Abhängigkeit des Potentials von der Zusammensetzung muss eine Entscheidung herbeiführen.

Die Messung der Photochloridpotentiale ist schon zweimal versucht

[1]) Kolloidchemie und Photogr. Kap. VI. Dresden 1908.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 621 (1903).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 305, bes. 320 (1906).

worden (Luther[1]) und Baur[2]). Doch sind nach neuern Arbeiten, die von Luther angeregt worden sind, die Messungen als misslungen zu betrachten (H. Weisz[3]). Es geht daraus hervor, dass der Anwendung der Methode Schwierigkeiten entgegenstehen, die sich aber vielleicht durch eingehende Untersuchungen beheben lassen würden. Auf Anregung von Prof. Baur unternahm ich eine solche.

Im folgenden soll nun zunächst die Theorie der Potentialkurven entwickelt und dann die Erfahrungen über Bildung und Zersetzung der *Ph* mitgeteilt werden, bevor zur Schilderung der Potentialmessungen übergegangen wird.

Theorie.

§ 2. Fall I. 1. Das System ist zweiphasig und besteht aus Silber und Chlorsilber (Fig. 1).

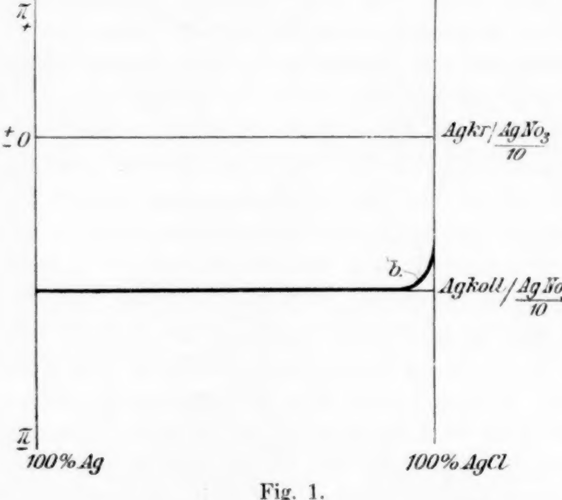
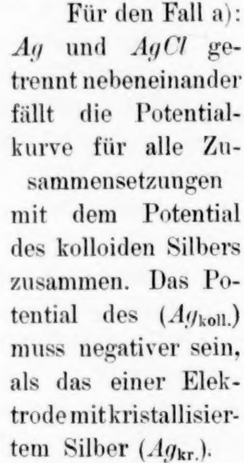


Fig. 1.



Für den Fall a): *Ag* und *AgCl* getrennt nebeneinander fällt die Potentialkurve für alle Zusammensetzungen mit dem Potential des kolloiden Silbers zusammen. Das Potential des ($Ag_{koll.}$) muss negativer sein, als das einer Elektrode mit kristallisiertem Silber ($Ag_{kr.}$). Tritt merkliche Adsorption ein, so wird diese eine kleine Krümmung *b* verlangen; ihr Effekt dürfte aber zu klein sein, um zur Messung kommen zu können.

2. Das System ist zweiphasig und besteht aus Chlorsilber und Halbchlorsilber (Fig. 2). Dann sieht die Potentialkurve treppenförmig aus (vergl. Luther[4]).

Fall II. 1. Das System ist einphasig, es herrscht vollkommene Mischbarkeit (Fig. 3).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 652 ff. (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 613 und Eders Jahrbuch 1904. 609 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 319 (1906).

[4]) Loc. cit.

Die Potentialkurve nimmt bilogarithmische Form an, wie sie Baur[1]) beschreibt. Zeigt das Halbchlorsilber bemerkenswerte Stabilität, so geht

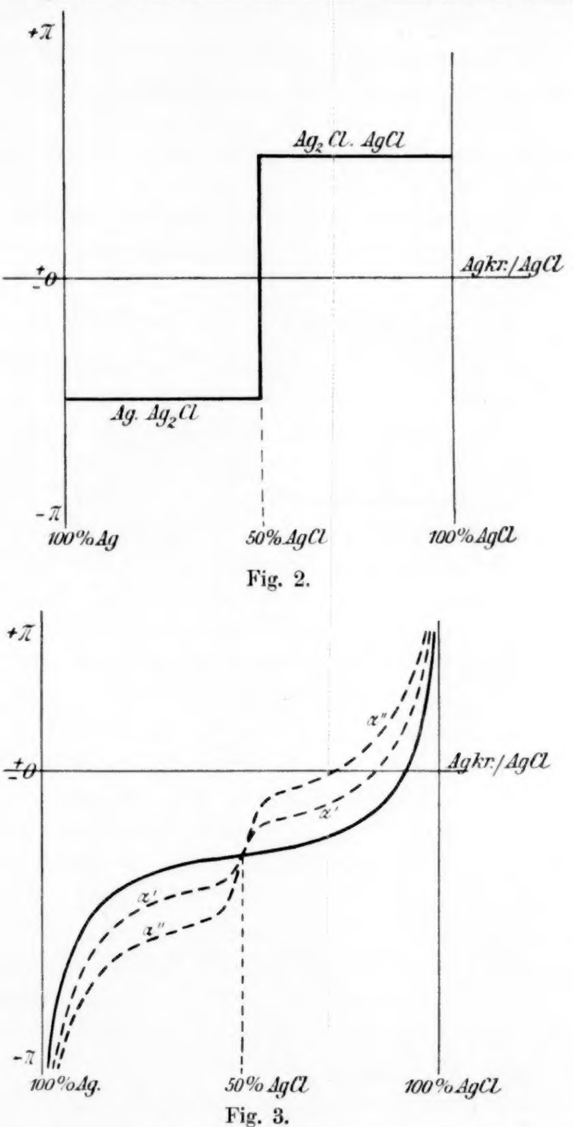


Fig. 2.

Fig. 3.

die Kurve in die Form α', resp. α'' über, je nach dem Grade der Beständigkeit.

2. Das System ist einphasig, es herrscht unvollständige Mischbar-

[1]) Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie, Artikel Silber, S. 677.

keit. Dabei kann nur der Fall praktische Gültigkeit haben, dass die Mischungslücke sich auf der Seite des Silbers befindet. Dem entspricht die Potentialkurve Fig. 4.

Der horizontale Kurvenast entspricht dem Potential des kolloiden Silbers neben an kolloidem Silber gesättigtem Chlorsilber. Erstreckt

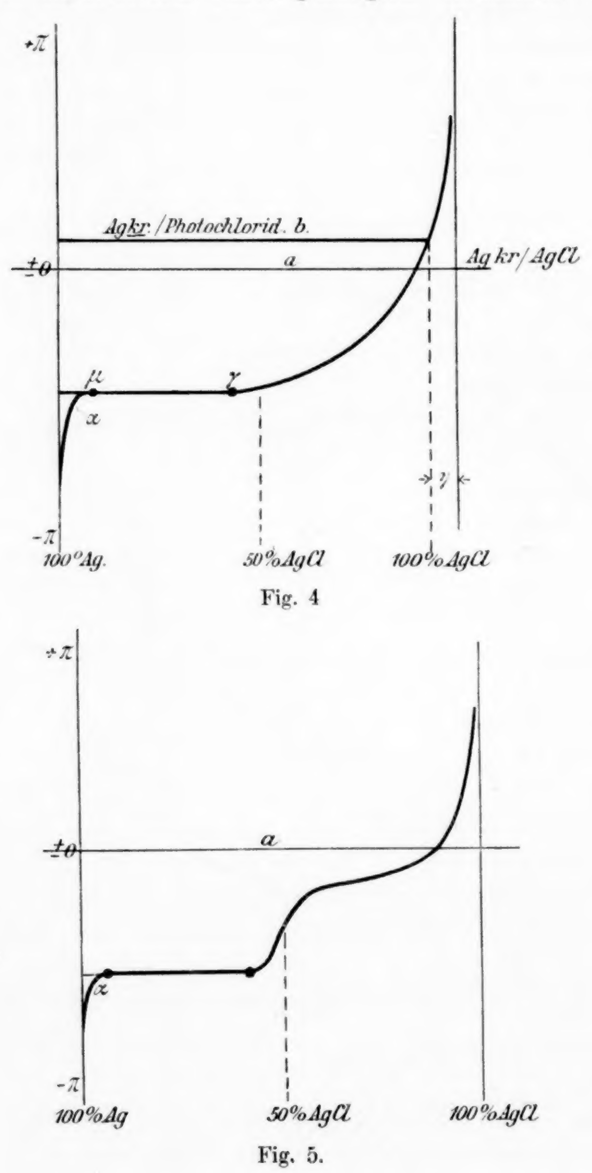


Fig. 4

Fig. 5.

sich die Mischungslücke nur zwischen γ und μ, so bezieht sich α auf Lösungen von Chlorsilber in kolloidem Silber, die ungesättigt sind an Chlorsilber.

Die Linie *b* entspricht dem Potential des an kristallisiertem Silber gesättigten *Ph*. Gegenüber diesem Potential ist das gewöhnliche Potential $Ag_{kr.}|AgCl$, welches durch die Nullinie *a* dargestellt wird, unbeständig. η ist das Gebiet der gegen kristallisiertes Silber beständigen *Ph*.

Fig. 5 stellt die Potentialkurve unter denselben Verhältnissen dar, wenn eine erhebliche Beständigkeit des Halbchlorsilbers vorhanden ist.

Darstellung und Beständigkeit der *Ph.*

§ 3. Chlorsilber und kristallisiertes Silber. Die Lage der Potentialkurve für den Fall II (Fig. 4) macht wahrscheinlich, dass es *Ph* gibt, die beständig sind gegen kristallisiertes Silber, die also aus $Ag_{kr.}$ und $AgCl$ freiwillig entstehen mussten. Dies wird unterstützt durch gewisse Versuche C. Leas und Ed. Becquerels. Lüppo-Cramer[1]) bezweifelt aber, dass *Ph* aus kristallisiertem Silber und Chlorsilber entstehen kann. Um Klarheit zu erhalten, wurde in einem Jenenser Glasrohr ein Gemisch von frisch gefälltem Chlorsilber und sog. molekularem Silber mit etwas Chlorkaliumlösung unter Lichtabschluss ca. 2 Tage auf 160 bis 180° im Schiessofen erhitzt. Gleichzeitig wurde ein blinder Versuch unter denselben Umständen ohne Silber angesetzt. Das molekulare Silber wurde hergestellt durch Ausfällung einer Silbernitratlösung mit Ferrosulfat im Überschusse. Dieses Silber enthält erfahrungsgemäss kein amorphes Silber.

Nach dem Erhitzen war das Chlorsilber gelblich und durch Zersetzungsprodukte des Glases schwach verunreinigt. Beide Reaktionsgemische wurden mit starker Salpetersäure erwärmt. Das Chlorsilber des blinden Versuches blieb fast weiss — kaum merklich hellrosa; während dasjenige aus dem Silberversuch in intensiv rosenrot gefärbtes *Ph* umgewandelt war.

Das positive Ergebnis dieses Versuches wird durch die schwache Anlauffarbe im blinden Versuch nicht gestört; die leichte Färbung ist auf die kaum vollständig zu vermeidende Reduktionswirkung der Flammengase beim Zuschmelzen oder Spuren von Staub zurückzuführen. Damit dürften auch Zweifel an der Beweiskraft des Ed. Becquerels Versuches überwunden sein (vgl. § 1).

---

[1]) Kolloidchemie und Photogr. S. 75 und 89.

Das Zustandekommen einer Reaktion im heterogenen System (wie $Ag + AgCl$) ist hauptsächlich abhängig von der Grösse der Berührungsfläche. Für trockene Pulver ist diese sehr gering, und Spring[1]) vor allem wies auf die Reaktionsbegünstigung durch Zusammenpressen der Pulver hin. Eingehend beschäftigt sich hiermit auch eine Arbeit von G. Masing[2]). So wurde in der Absicht, die Bildung von Ph nachweisen zu können, rein weisses, getrocknetes Chlorsilber eigener Herstellung mit molekularem Silber (aus $AgNO_3 + FeSO_4$) innig gemischt und in einer Pressform unter ca. 5000 kg/qcm Druck zusammengepresst.

Die Pressmatrize (Fig. 6) war aus Schmiedeeisen und nachträglich gestählt; der Stempel war Werkzeugstahl. Stempelfläche 1,1 cm = ca. 1 qcm. Damit die ungefähr 2 cm langen Pastillen in einem Stück zu gewinnen waren, wurde die Form mit dünnem Papier ausgekleidet. c ist ein Falz um eine Verschiebung der beiden Backen gegeneinander zu vermeiden.

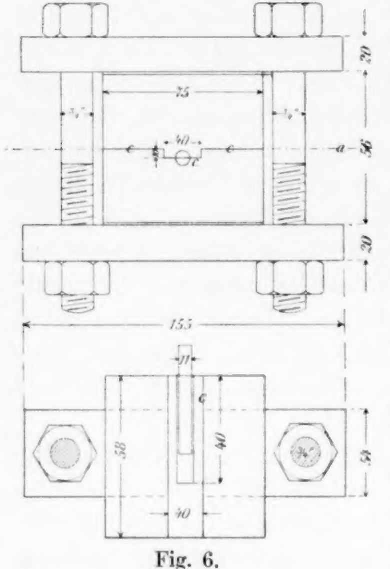


Fig. 6.

Von den Pressversuchen war zu erwarten, dass sich an der Grenze $Ag|AgCl$ durch feste Lösung Ph bilden würde; entweder schon während des Pressens oder langsam nachträglich durch den Lösungsvorgang. Masing erklärt letzteres für wahrscheinlicher.

Makroskopisch zeigten die Pressprodukte eine gelbweisse Farbe, ähnlich der des molekularen Silbers, wie sie auch den gemischten Pulvern zukommt. Sofort nach der Pressung war auch mikroskopisch keinerlei Ph-Bildung zu erkennen. Wurde dagegen im Trockenschrank auf Temperatur 160 bis 180° erhitzt, so zeigten die Pressprodukte schon nach 20 Minuten rosenrote bis violette Färbung, die in ihrer Intensität anfangs schneller, später immer langsamer zunahm.

Nur zeigte es sich einigermassen schwer, diese Befunde mikroskopisch zu verfolgen, um sie photographisch mitteilen zu können. Auf dem metallographischen Schliff sind Randzonen unter dem Mikroskop nur undeutlich erkennbar. Eine kurze Vergoldung mittels eines photo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 65 (1894), Berichtigung S. 335.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **62**, 265 (1909).

graphischen Goldtonbades[1]) hob das *Ph* als dunklern Bestandteil etwas besser hervor. Diese Wirkung wurde unterstützt durch Polieren der Schliffe auf sehr feinkörnigen Schleifsteinen (Mississippistein), wodurch Reliefpolitur und damit täuschende Schattenbildung vermieden war.

Klarer wurde das Bild dieser Schliffe jedoch, wenn sie bei ganz geringen Vergrösserungen (fünf- bis zehnfach) betrachtet wurden. In den grössern Chlorsilberfeldern heben sich die dunklen Ränder deutlich von den hellern Mittelpartien ab. Siehe Photogramm Fig. 7 bei ca. fünffacher Vergrösserung. Ein Pressstück zeigte von vornherein durch seine ganze Masse hindurch deutlich die beschriebene Randbildung — es war dies bei erhöhter Temperatur gepresst worden, indem während der Pressung die Matrize stark erhitzt wurde, so dass sie mindestens 10 Minuten 100° besass. Sonst zeigte das Chlorsilber die Randbildung durch die ganze Masse des Presszylinders hindurch jeweils erst dann, wenn es lange Zeit, mehrere Tage, auf 170 bis 190° erhitzt wurde.

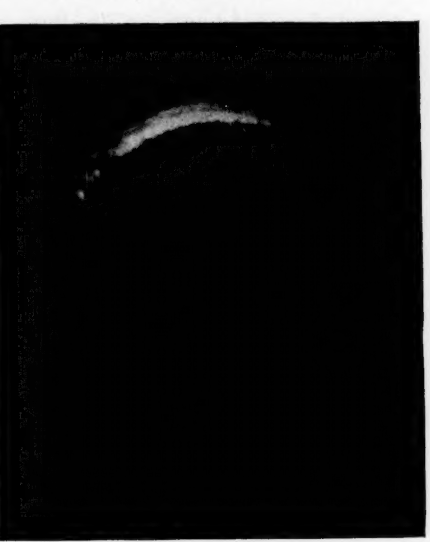


Fig. 7.

Indessen gab ich mich wegen der Schwierigkeit einwandfreier Beobachtung damit noch nicht zufrieden, sondern nahm noch Pressungen vor von Chlorsilber und kompakten Silberstücken, so dass grosse Chlorsilberfelder neben grossen Silberfeldern erhalten wurden. Silberdrähte wurden ausgeglüht, in kalter konzentrierter HNO_3 kurz gereinigt und nach dem Waschen und Trocknen sofort verpresst. Augenblicklich nach dem Pressen zeigte sich auch hier keine *Ph*-Bildung, auch sonst nicht nach dem Liegen während mehrerer Monate. Wurde aber geeignet erhitzt, so trat deutlich violette bis rosenrote Farbe an der Grenze $Ag|AgCl$ auf. Der farbige Rand war aber erst nach dem Durchbrechen der Pressstücke zu beobachten. Dann zeigte sich, dass alles Chlorsilber, das mit den Silberteilen in Berührung gewesen war, rosa oder violett angelaufen war. Die Randzone ist zu schmal, um sie im Querschnitt leicht erkennen

[1]) 1000 ccm Wasser, 30 g $KCyS$, 5 g $NaHCO_3$ und 50—100 g Chlorgold (1:100). Nach Englisch. Photogr. Kompend. Stuttgart 1902. S. 199.

zu können; so gering ist die Diffusionsgeschwindigkeit kompakten Silbers gegen kompaktes Chlorsilber. Immerhin ist Diffusion zweifellos vorhanden.

Die beiden beschriebenen Versuche im Einschlussrohr und die Pressungen erweisen klar, dass aus Chlorsilber und kristallisiertem Silber Photochloride entstehen können. Lüppo-Cramers Behauptung, dass nur aus Chlorsilbergel und kolloidem Silber[1]) sich *Ph* bilden könne, kann nicht aufrecht erhalten werden.

Ein weiteres Ergebnis der Pressversuche war die Beobachtung, dass zwischen *Ph* und Chlorsilber Diffusion auftritt. Wenn nach Lüppo-Cramer[2]) Becquerels Versuch auch als „kein hinreichend triftiges Argument gegen die Auffassung dieser Photohaloidformen als Adsorptionsverbindungen“ anzusehen ist, so ist doch das Auftreten von Diffusion bei den *Ph* mit der Auffassung als Adsorptionsverbindung nicht in Einklang zu bringen, sondern bedeutet ein sehr wichtige Stütze dafür, dass die *Ph* als feste Lösungen anzusehen sind.

§ 4. Darstellung aus Silbersol und Chlorwasser nach Baur. Das Silbersol wurde nach den Angaben Lottermosers[3]) und Baurs[4]) bereitet. Nur wurde statt mit 96%ig. Alkohol mit 70%ig. ausgewaschen und dieser auf der Nutsche, die ein gehärtetes Filter enthielt, recht vollständig abgesaugt. Rasches Arbeiten ist unerlässlich, sonst werden die Sole grob, ihre Farbe ist nicht purpurbraun, sondern braunschwarz und stumpf. Der durchschnittliche Gehalt der Sole an Ag beträgt ca. 1·5%. Die Gehaltsbestimmung geschah nach dem Auflösen mit konzentrierter HNO_3 durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Rhodanammon und Eisenammoniakalaun als Indikator.

Beim Chlorwasser, durch Einleiten von Cl_2 in Wasser hergestellt, handelt es sich vor allem darum, es so aufzubewahren, dass es längere Zeit seine Konzentration konstant hält. Die Vorratsflasche muss verdunkelt und mit einer Bürette mit unterm seitlichen Ansatz verbunden sein. Die Bürette ist nicht ganz zu entleeren, sondern es ist stets eine Schutzschicht von etwa 15 cm Höhe zurückzulassen.

Zur Chlorierung wird das Silbersol in einer flachen, geräumigen Porzellanschale verdünnt und mit einem Rührer, wie die Fig. 8 zeigt (um Herausschleudern zu vermeiden), energisch gerührt. Während des Rührens lässt man dann bei untergetauchter Bürettenspitze die be-

---

[1]) Photohal. und Photogr. S. 75.

[2]) Photohal. und Photogr. S. 89.

[3]) Sammlung Ahrens **1**, 198 (1901).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 614 (1903).

rechnete Menge Chlorwasser ohne Zögern einfliessen. Das Silbersol ändert sofort seine Farbe, und es ist zu bemerken, dass anfangs die Chloraufnahme sehr energisch vor sich geht, doch verlangsamt sie in dem Masse, wie Chlor zugegeben wird. Das *Ph*-Sol wird dann in Pulverflaschen abgegossen und einige Zeit ruhig stehen gelassen, um eventuelle Nachchlorierung nicht zu unterbrechen. Diese Sole besitzen nie mehr deutlichen Chlorgeruch. Die Verdünnung des *Ph*-Sols muss von vornherein richtig gewählt werden; während der Chlorierung darf unter keinen Umständen ein Ausflocken stattfinden, da die ausgeflockten Anteile der Chlorierung entzogen werden und damit von vornherein das *Ph* inhomogen in seiner Zusammensetzung wäre. Die Verdünnung muss um so grösser sein, je chlorreicher die Präparate sind, denn diese flocken am leichtesten. Es wurden immer 3·5 bis 4 g *Ph* dargestellt, und diese brauchten eine Verdünnung von zwei Litern, um einige Zeit als Sol bestehen zu können. Es wurde also zu Anfang das Silbersol auf ein entsprechendes Volumen gebracht.

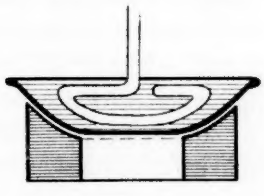


Fig. 8.

Scheidung der *Ph*-Sole. Beim Stehen beginnt mit der Zeit das *Ph*-Sol sich immer zu entmischen. Es entsteht langsam ein Sediment, und darüber bleibt eine kolloide Lösung, die Flotte, stehen; beide können lange Zeit nebeneinander bestehen. Nur die hochchlorierten *Ph* setzen sich sehr bald klar und vollständig ab. Flotte und Sediment sind immer verschieden voneinander; bei Präparaten, die viel Chlor enthalten, ist die Flotte hellila bis rosa, in ihren obersten Schichten meist orangerot durchscheinend wie eine kolloide Lösung von reinem Chlorsilber, das Sediment ist dunkler rot oder lila gefärbt. Bei silberreichen Präparaten ist das Sediment graugrün, absinthfarben, während die Flotte braun wie reines Silbersol aussieht. Anscheinend bilden also die hochchlorierten *Ph* Flotten von annähernd reinem $AgCl$, die hochgesilberten *Ph* Flotten von annähernd reinem Ag. Aufschluss gibt hier die Analyse. Flotte und Sediment sind einfach durch Abgiessen und Ausflocken beider mit Elektrolyt (siehe unten) zu isolieren.

Analysenmethode. Die bei Günther[1]) angegebene Methode mit Königswasser ist umständlich und ungenau. Es wurde folgender Gang benutzt: Das getrocknete und gewogene *Ph* wurde mit ca. 20 ccm konzentriertem Ammoniak 15 Minuten auf dem Wasserbade gekocht,

[1]) Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber. Dissertation. Abhdl. Nat.-hist. Ges. Nürnberg **15** (1904).

nochmals Ammoniak zugegeben, wieder aufgekocht, durch ein gehärtetes Filter filtriert und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das auf dem Filter zurückbleibende Silber wurde samt Filter mit konzentrierter Salpetersäure so lange gekocht, bis keine roten Dämpfe sich mehr entwickelten; dann verdünnt und mit $^1/_{10}$-norm. Rhodanlösung titriert. Zur Kontrolle konnte das Chlorsilber in der ammoniakalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und im Goochtiegel bestimmt werden.

Diese Methode musste nach einer Richtung hin auf ihre Brauchbarkeit untersucht werden. Wird beim Kochen mit Ammoniak das feinkörnige Silber durch den Luftsauerstoff oxydiert, dann wird es als $Ag(NH_3)^{\cdot}_2$ gelöst, und die Methode ist unbrauchbar. Ausführliche qualitative und quantitative Prüfung in diesem Sinne führte zu dem Resultate, dass bei der gewählten Versuchsanordnung keine wesentliche Oxydation des *Ag* auftritt, so dass die Analysenmethode zwar nicht fehlerfrei, aber wohl brauchbar ist, denn der Fehler überschreitet 0·5% nicht. Somit wurden sämtliche *Ph*-Analysen nach diesem Schema ausgeführt.

Wie Tabelle 1 zeigt, bestätigen die Analysen die Ungleichheit der Zusammensetzung von Sediment und Flotte. Die Zahlen bedeuten hier Atomprozente, im folgenden stets Gewichtsprozente freies Silber. Die Angabe: das *Ph* ist n%ig, bedeutet: n% freies Silber befinden sich neben $(100 - n)$% Chlorsilber im Präparat. Der Index a bedeutet Sediment, b die zugehörige Flotte.

Tabelle 1.

Präparat Nr.	IX	XV	X	VIII	XI	VII
Synthet. Bruttozus.	0	10	20	40	50	80
Atom-% *Ag* a	0·7	14·0	20·8	39·6	30·6	52·7
„ „ b	0·0..	0·6	0·0..	84·3	90·1	96·0

Nun ist Flotte und Sediment nicht scharf zu trennen. Die Flotte ist in ihren obern Schichten weniger konzentriert, sie wird nach unten immer reicher an *Ph* und geht allmählich in das Sediment über. Die Zusammensetzungen von a und b bedeuten also keine reproduzierbaren Zahlenwerte. Die auf diesem Wege hergestellten *Ph* sind demnach inhomogen. Z. B. hängt die Sedimentzusammensetzung ab von der Sedimentierungszeit; würde das *Ph* Nr. X z. B. länger Zeit gehabt haben zum Sedimentieren, so wäre eine grössere Menge der Flotte Xb in das Sediment Xa übergegangen, und Xa wäre silberärmer geworden als 20·8%. Umgekehrt liegt dieser Fall bei *Ph* Nr. XI; bei längerer Sedimentierungszeit wäre XIb zum grossen Teil in XIa übergegangen, und XIa wäre silberreicher als 30·6%.

Ausser dieser Inhomogenität zwischen Flotte und Sediment muss noch eine zweite Art der Inhomogenität vorliegen. Wird ein mit Elektrolyt gefälltes und ausgewaschenes *Ph* bei 100° getrocknet, so verliert es seine ursprüngliche Färbung, es bekommt eine meist graugelbe bis weissliche Farbe, die für das feinkörnige kristalline Silber charakteristisch ist. Es hat sich also durch die Erwärmung kristallinisches Silber gebildet. Auch mit stark flockenden Elektrolyten wird das *Ph* verändert. In beiden Fällen läuft beim Auswaschen des *Ph* eine weissliche Trübung durchs Filter, die im gewöhnlichen Mikroskop bei 1500-facher Vergrösserung sehr schön lebhafte Brownsche Bewegung zeigt und nach Analyse meist aus praktisch reinem Silber besteht. Auch hier hat Bildung von kristallinem, sogenanntem „molekularen" Silber stattgefunden. Es lässt sich dies nicht anders erklären als damit, dass das Sediment selbst inhomogen ist, neben dem *Ph* enthält es noch Teilchen von wenig chloriertem, kolloidem Silber, und dieses wird erfahrungsgemäss durch Hitze und manche Elektrolyte (siehe unten) in kristallisiertes Silber umgewandelt. Natürlich hat man in der angedeuteten Behandlung ein Mittel, um die *Ph* von etwa anhaftendem kolloiden Silber (es ist der Menge nach immer sehr wenig) zu befreien.

Flockung. Um die Flotten zu gewinnen, und um die Sedimente auswaschbar zu machen, ist es nötig, beide mit Elektrolyten zu versetzen. Aus Lottermosers[1]) Arbeiten geht nun hervor, dass Elektrolyte mit kleinem Fällungswert das kolloide Silber nicht nur als Gel ausflocken, sondern gleichzeitig umwandeln in kristallisiertes Silber, während solche mit grossem Fällungswert reines Gel ausflocken. Um die Bildung von kristallisiertem Silber zu vermeiden, mussten also Elektrolyte der letztern Art ausgewählt werden. Schliesslich wurde Chlorkalium ausgesucht und für dieses der Fällungswert für *Ph* bestimmt. Er liegt zwischen $^1/_{20}$- und $^1/_{30}$-normal. Es wurde nun immer gefällt durch rasches Zugiessen einer $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung in solcher Menge, dass die schliessliche Endkonzentration des Elektrolyten $^1/_{30}$-normal betrug.

Rindenschichtbildung. Zur beschriebenen Inhomogenität zwischen Flotte und Sediment und innerhalb des Sediments selbst gesellt sich noch eine dritte Art. Die zu chlorierenden Partikelchen des kolloiden Silbers werden im ersten Augenblick der Reaktion natürlich nur an ihrer Aussenseite oder partiell chloriert werden. Findet mit den unchlorierten Teilen des Korns kein Ausgleich statt, so tritt eine Inhomogenität im Korn auf. Da die Diffusion im *Ph* erfahrungsgemäss

[1]) Zeitschr. f. prakt. Chemie [2] **56**,247; **68**, 341; **72**, 39; **73**, 374.

bei gewöhnlicher Temperatur gering ist (vgl. § 3), so wird dieser Ausgleich nur sehr langsam stattfinden. Die aus Chlorwasser und Silbersol dargestellten *Ph* werden eine Rindenschicht aufweisen, die chlorreicher ist als der Kern.

Betrachtet man Tabelle 1, so liegt die Annahme nahe, dass zwischen Zusammensetzung von Flotte und Sediment eine gewisse Gesetzmässigkeit besteht. Viele Analysen belehrten mich indessen, dass der Unterschied wesentlich nur von der Sedimentierungszeit abhängt. Im allgemeinen kann man sagen, dass die *Ph* um so homogener ausfallen, je höher dieselben chloriert sind. Da in nahezu elektrolytfreiem Dispersionsmittel, um welches es sich hier handelt, Silbersol viel beständiger ist als Chlorsilbersol[1]), und auch die Solbeständigkeit von *Ph* nach der Silberseite hin stets zunimmt, so werden hochgechlorte *Ph*, die auch in ihrer Zusammensetzung mehr homogen sind, gleichmässig und rasch sedimentieren. Ihre geringe und kurzlebige Flotte mag denn von den den allerfeinsten, kolloidbeständigsten Silberteilchen herrühren, die wegen ihrer Kleinheit wohl völlig durchchloriert waren; die Flotte ist chlorreicher als das Sediment (siehe Tabelle 1). Die *Ph*-Sole von beispielsweise 60% *Ag*, die starke Inhomogenität besitzen, lassen zuerst als Sediment die chlorreichsten Teilchen fallen; die Flotte ist silberreicher, und dieses Missverhältnis verschiebt sich mit der Zeit immer weiter, weil die silberreichsten Teilchen in der Flotte zurückbleiben. Mit wachsender Sedimentierungszeit wird also Flotte und Sediment silberreicher, aber die Menge der Flotte nimmt auf Kosten des Sediments ab.

Potentialmessungen mit Photochloriden anzustellen, deren Zusammensetzung inhomogen war, wie beschrieben, wäre vollständig zwecklos gewesen, und die Resultate unbrauchbar. Die Präparate mussten vor der E. K. Messung homogenisiert werden. Eine Ausnahme machten nur die *Ph* mit geringem Silbergehalt, ihre Flotten besitzen helle Photochloridfarbe und setzen sich sehr rasch ab. Noch bevor die Flotte ganz verschwindet, muss sie vom Sediment getrennt werden. Das Sediment wird dann mit Chlorkalium geflockt und kalt ausgewaschen. So behandelte *Ph* kann man bis zu Gehalten von 15 bis 20% Silber als aus gleichartigen Körnern bestehend ansehen. Tritt, wenn vorher mit *KCl* gefällt worden war, beim Auswaschen Peptisation auf, so war die Fällungswirkung des *KCl* eine ungenügende. Zur Homogenisierung der chlorärmern *Ph* wird das Sediment so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser klar abläuft. Das Waschwasser nimmt stets die silberreichen Anteile mit und hinterlässt homogenere

[1]) Lottermoser, loc. cit.

Präparate. Die Neigung zur Bildung von stark silberhaltigen Flotten tritt erst bei synthetischen Zusammensetzungen mit mehr als 15 bis 20% *Ag* auf. Für *Ph* mit mehr als 20% *Ag* ist die Sedimentierung möglichst zu beschränken; wenn sich nach einigen Wochen ein Bodensatz gebildet hat, wird die Flotte abgehebert. Dann wird das feinkörnige Sediment mit $^1/_{30}$-norm. *KCl* gefällt und mit dem Elektrolyt 2 bis 3 Stunden stehen gelassen; danach wird kalt ausgewaschen, bis die Waschwässer klar durchgehen. Durch die kurze Sedimentationszeit, die Wirkung des Elektrolyten und die Auswaschung werden die am niedrigsten gechlorten Silberpartikel von dem schliesslichen *Ph* getrennt. Teilchen mit zu hohem Chlorgehalt dürfte ein Photochloridsol, dessen Bruttozusammensetzung wenig Chlor aufweist, nicht enthalten, denn die langsam verlaufende Reaktion der hohen Chlorierung kann nicht merklich einsetzen, solange noch rasch reagierende Bestandteile vorhanden sind. Diese Homogenisierungsmethode dürfte sich auf *Ph* bis etwa 50% *Ag* mit Erfolg anwenden lassen. Ob auch silberreichere nach dieser Methode behandelte *Ph* Anspruch auf Homogenität haben, scheint zweifelhaft. Derartige Präparate sedimentieren sehr langsam; lässt man $^1/_{30}$-normal. *KCl* zu lange auf sie einwirken, so wandelt sich allmählich die tiefe Photochloridfarbe in hellere und stumpfere Nuancen um, ein Zeichen auftretenden kristallisierten Silbers.

Das durch Elektrolytwirkung erzeugte, äusserst feine kristallisierte *Ag* geht als kolloide Suspension durchs Filter, und so wird das *Ph* getrennt von chlorarmen Teilchen. Man gelangt also zu einem *Ph*, das im wesentlichen nur noch inhomogen ist in bezug auf die Rindenschicht. Diese Inhomogenität kann nur durch langes Lagern aufgehoben werden.

Alle Photochloridpräparate aus Silbersol und Chlorwasser sind im folgenden mit römischen Ziffern bezeichnet.

§ 5. Darstellung aus Silbersol und Chlorsilbersol. Auch diese Methode der Photochloridherstellung wurde zuerst von Baur[1]) angegeben. Lüppo-Cramer[2]), der diese Herstellungsmethode verfolgt hat, fand, dass eine Photochloridbildung aus den beiden Solen nur dann stattfindet, wenn mit Elektrolyt geflockt wird, oder auch schon, wenn das Chlorsilbersol in Gel übergegangen ist, während es sich auf dem Wege der Flockung befindet. Chlorsilbersol wurde nach Lottermoser[3]) hergestellt durch Eingiessen von 9 Volumteilen $^1/_{20}$-norm.

[1]) Loc. cit. S. 616.
[2]) Loc. cit. S. 74.
[3]) Zeitschr. f. prakt. Chemie [2] **72**, 41 (1905).

$AgNO_3$ in 10 Volumteile $^1/_{10}$-norm. $NaCl$. Es entsteht dann im ersten Augenblick eine ganz klare in der Durchsicht gelbrote Lösung von Chlorsilberhydrosol. Schon nach wenigen Minuten wird sie in der Aufsicht weisslich, schliesslich milchig trübe und setzt nach ca. 20 Minuten das Chlorsilber in feinen Körnern als Gel ab. Diese Gelbildung kann um geringes hintangehalten werden durch weitere Verdünnung des Chlornatriums.

Von jedem Präparat wurden wieder 3·5 bis 4 g hergestellt in einer schliesslichen Verdünnung von 2 Litern. Die berechnete Menge Silbernitratlösung wurde in die berechnete Menge möglichst verdünnter Chlornatriumlösung rasch eingegossen und dann rasch das Silbersol unter Umrühren zugesetzt. Es trat Farbenumschlag unter Bildung von *Ph* ein. Diese *Ph* schienen statt rosa eine mehr lila bis violette Färbung zu besitzen.

Ganz ebenso wie bei der Methode des § 4 trat auch hier Scheidung zwischen Flotte und Sediment auf; nach der Fällung mit Elektrolyt zeigte das Sediment ebenfalls geringe Zersetzung in kristallisiertes *Ag*, indem beim Auswaschen eine Trübung von kristallisiertem *Ag* durch das Filter ging, die indessen bald aufhörte. Demnach müssen diese *Ph* dieselben Arten von Inhomogenität aufweisen, wie sie im § 4 besprochen wurden.

Der Vorgang der Photochloridbildung wird hier mit Adsorption anfangen. Es handelt sich um zwei negativ geladene Sole, die aber anscheinend erst dann eine Adsorption eingehen, wenn eines der beiden durch Elektrolytwirkung elektroneutral geworden ist, d. h. in den Gelzustand übergegangen ist. Die Adsorptionsverbindung ist aber noch kein *Ph*, die Photochloridbildung erfolgt durch den Diffusions- oder Lösungsvorgang hinterher. Auf diese Weise hängt die Photochloridbildung mit der Gelbildung zusammen.

Zu den Zwecken der Potentialmessung war es geboten, um grosse Oberfläche zu haben, möglichst feinkörniges *Ph* herzustellen; dies konnte man dadurch erreichen, dass die sofort nach ihrer Herstellung sehr feinkörnige Photochloridmilch durch einen Zusatz von Gelatine vor Kornvergröberung geschützt wurde. Es wurde demnach eine Reihe von Photochloridgelatineemulsionen hergestellt. Liess man das Chlorsilbersol in der Gelatine entstehen und setzte dann das Silbersol zu, so trat keine Photochloridbildung ein. Die Präparate zeigten so deutlich die Farbe von verdünnten Silbersolen (bei Gegenwart von Elektrolyt) und besassen so wenig die Eigenfarben der lebhaft gefärbten *Ph*, dass obiger Schluss wohl berechtigt ist. Dies Verhalten ist auf

die Umhüllung durch Gelatine zurückzuführen. Dieselbe Beobachtung hat auch Lüppo-Cramer[1]) gemacht. Wurde aber die Gelatine unmittelbar nach dem Zusammengiessen von Chlorsilbersol und Silbersol zugesetzt, so traten die richtigen Photochloridfarben auf, und die Gelatine erfüllte den beabsichtigten Zweck.

Bei der Herstellung der Gelatinepräparate musste berücksichtigt werden, dass sämtliche Präparate zur Potentialmessung annähernd gleiche Konzentration an *Ph* haben sollten, dass 2% Gelatine und KCl in der Konzentration $^1/_{10}$-norm. enthalten sein sollte. Die Reihenfolge, in der die berechneten Mengen jeder Lösung zugesetzt werden mussten, war die folgende: $^1/_{10}$-norm. $NaCl$; destilliertes Wasser (zur nötigen Verdünnung); $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$; Silbersol; flüssige 10%ige Gelatine und 1-norm. KCl. Das Zusammengiessen geschah ohne Zögern rasch nacheinander. Die Präparate zeigten eine von 0·5 bis 98% Silbergehalt sich regelmässig abstufende Farbenskala von Hellila über purpurbraun bis warm rotbraun, der Farbe des kolloiden Silbers. Zur Konservierung der Präparate wurde etwas Toluol zugesetzt.

§ 6. Darstellung aus Chlorsilber durch Lichtwirkung. Es ist längst bekannt, dass bei Einwirkung von Licht auf Chlorsilber Chlor abgespalten wird. Dass die entstehenden Reduktionsprodukte mit den auf rein chemischem Wege erhaltenen *Ph* identisch sind, wurde zuerst sachgemäss von Carey Lea angenommen. Die spätern Auffassungen verschiedener Autoren sind sehr mannigfach und teilweise widersprechend[2]). Mir kam es vor allem darauf an, Photochloridpräparate zu Potentialmessungen zu erhalten, die sehr weit entchlort waren, und die in ihrer Zusammensetzung möglichst homogen waren.

Um beliebig entchlorte Präparate erhalten zu können, musste eine intensive Lichtquelle mit möglichst wirksamen Strahlen lange auf das $AgCl$ einwirken können. Das Maximum der Empfindlichkeit zeigt Chlorsilber nach Eder[3]) zwischen den Spektrallinien $K = 393$ $\mu\mu$ und $H = 397$ $\mu\mu$; an solchen violetten bis ultravioletten Strahlen ist das Bogenlicht reich, aber seine Verwendung, die auch versucht wurde, scheitert daran, dass die Gläser für diese Strahlengattung wenig durchlässig sind, und Quarzgefässe standen nicht zur Verfügung. Die Uviolquecksilberlampe von Schott u. Gen., Jena, ist ähnlich reich an ultravioletter Strahlung und zeigt gerade bei 405 $\mu\mu$ eine besonders intensive Linie. Ihre Wirkung muss demnach dem Optimum sehr nahe

[1]) Loc. cit. S. 99.
[2]) Eder, Photochemie. 3. Aufl. 1906. S. 209.
[3]) Handbuch d. Photogr. 2. Aufl. I, 247.

stehen, und ihrer Verwendung steht nichts im Wege, weil sie, umhüllt von einem Uviolglasmantel, in die Reaktionsflüssigkeit eingesenkt werden kann.

Bei der Belichtung mussten die zu entchlorenden Chlorsilberteilchen möglichst klein und gleichmässig dem Lichte ausgesetzt sein. Daher wurden möglichst verdünnte Lösungen von Chlorsilbersol nach Lottermoser benutzt, deren allmähliche Teilchenvergröberung wohl nicht verhindert werden konnte, doch durfte es während der Belichtung nicht zu sichtbarer Ausflockung kommen. Diese Lösungen wurden in lebhafter Bewegung erhalten, so dass eine gleichmässige Lichtwirkung zu erwarten war.

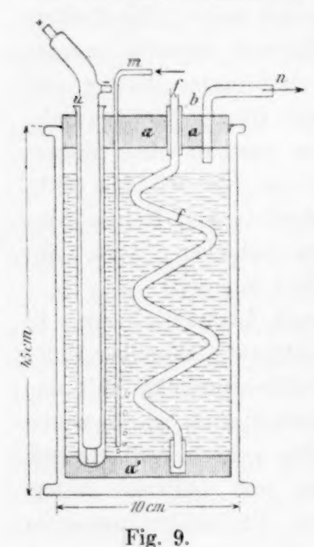


Fig. 9.

Die Anordnung des Versuches geht aus Fig. 9 hervor. Durch das Rohr *n* wurde Luft durch *m* eingesaugt, die vorher ein Rohr mit Watte und Natronkalk passiert hatte. Zur Kühlung der Lampe *U* (Stromstärke 3 Amp.) wurde auch in den Uviolmantel ein Glasrohr eingesetzt und ein starker Luftstrom durchgesaugt. *f* ist ein gläserner Rührer, der bei *b* durch den Stopfen *a* geht und einen Quecksilberverschluss (in der Zeichnung weggelassen) zur Absperrung des Innenraumes trägt. *a'* ist eine Lage Kork zur Befestigung der Lampe und des Rührers.

Bei dieser Anordnung konnte man hoffen, die Analyse der *Ph* durch eine Chlortitration zu ersetzen, wenn das entstehende Chlor abgesaugt und in *KJ*-Lösung geleitet wurde. Es trat aber gar kein Chlor aus dem Apparat aus, indem unter der Einwirkung der Belichtung offenbar alles zu Salzsäure umgesetzt wird, wie auch Sondstadt[1]) schon zeigte. Auch die Titration der entstehenden *HCl* ist schwer möglich, denn bei den angewendeten Mengenverhältnissen und Verdünnungen kann sie nur in einer Konzentration von ca. $^1/_{2000}$-norm. entstehen.

Die Abspaltung des Chlors geht bei höherer Temperatur viel rascher; man kann aber wegen der Flockung nicht über 50° hinausgehen. Wenn das entstandene Photochlorid etwa 5 % Silber enthält, so setzt eine merkliche Verlangsamung der Zersetzung ein.

Tabelle 2 enthält die Analysen der erhaltenen *Ph.*

[1]) Eders Jahrbuch f. Photogr. 1898. S. 466.

Tabelle 2.

Präparat	Angewendete ccm $\frac{AgNO_3}{20}$	Belichtungszeit	Gew.-% Ag	Maximaltemperatur	Bemerkungen
U. 2.	500	105′	2·05	45°	reine Flockung
U. 3.	500	380′	7·36	60	zu heiss, musste wegen Flockung nach 380′ unterbrochen werden
U. 4.	500	500′	5·0	22	aussen mit Eis gekühlt

Präparat *U* 3 zeigt mit 7·4 % *Ag* das Maximum der Zersetzung. Es scheint nichts im Wege zu stehen, die Zersetzung weiter zu treiben. Hitchcock[1]) beobachtete mit 9 % Gewichtsverlust am Chlorsilber die stärkste Entchlorung (= 27 % *Ag*).

Was die Homogenität der Lichtzersetzungsprodukte anlangt, so kann hier nicht zwischen Sediment und Flotte entschieden werden, denn die Lösungen enthalten alle Elektrolyt und setzen sich ziemlich gleichmässig nach Beendigung des Versuches ab. Ihre Farbe entwickelt sich allmählich von Milchigweiss zu Hellblau, Blauviolett, Violett, Grauviolett, Dunkelviolettgrau und nehmen dann rehbraunen Ton an. Rosenrote bis purpurbraune Farben sind nicht entstanden, solange das *Ph* als Sol vorlag, wurden jedoch Elektrolyte (z. B. KNO_3) zur raschen Flockung zugesetzt, so entstanden ganz ähnliche Farbentöne, wie bei Darstellungsmethode § 4. Beim Auswaschen dieser *Ph* wurden nie Trübungen erhalten. Die violettgraue Farbe, die Guntz[2]) als kristallines Silber anspricht, schlug durch Elektrolytzusatz bei *Ph U* 4 sofort in helles Rehbraun um. So scheint bei den Lichtzersetzungspräparaten die Inhomogenität innerhalb des Sediments wegzufallen; ganz sicher zeigen aber diese *Ph* die Inhomogenität der „Rindenschicht", denn die Zersetzung schreitet von der Kornoberfläche aus vor, so dass die Rindenschicht silberreicher sein muss, als der Kern des Kornes.

Alle Photochloride, die durch Lichtzersetzung erhalten sind, sind mit arabischen Ziffern bezeichnet, die Uviolpräparate erhalten ein „*U*" vorgesetzt.

Verhalten zu Salpetersäure. Salpetersäure und ebenso andere Oxydationsmittel, wie Persulfat und Chlorat, entsilbern das *Ph*. Das Produkt der ersten Einwirkung ist rosenrotes *Ph*, das je nach dem verwendeten Ausgangsprodukt meist noch 0·3 % *Ag* und darunter enthält. Dieser letzte Rest Silber wird hartnäckig zurückgehalten, und

[1]) Vergl. Eders Photochemie. 3. Aufl. 1906. S. 209.

[2]) Vergl. Eders Photochemie. 3. Aufl. 1906. S. 209 u. Wochenblatt 1905. 93.

man hat früher den Schluss daraus gezogen, dass es sich nicht um metallisches *Ag* handeln kann. Selbst rote rauchende Salpetersäure verwandelt diese rosenroten *Ph* bei Siedehitze nicht sofort in reines weisses *AgCl*. Von einer absoluten Beständigkeit dieser *Ph* gegen die Oxydationsmittel kann aber keine Rede sein, nach länger andauernder Einwirkung bleichen sie schliesslich doch völlig aus, was auch schon Carey Lea[1]) bekannt war. Daraus geht hervor, dass man es nur mit einer verlangsamten Wirkung der HNO_3, zu tun hat, wie sie auch in andern Fällen beobachtet worden ist (vgl. Baur[2]). Auch dies bedeutet eine Stütze der Lösungstheorie: ist die Rindenschicht des Photochloridkornes durch die Salpetersäure entsilbert, so wird die *RG* des weitern Entsilberungsvorganges bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit in der festen Lösung.

Elektrometrische Löslichkeitsbestimmung.

§ 7. Liegt in den *Ph* eine feste Lösung von *AgCl* und *Ag* vor, so muss die Löslichkeit des *AgCl* durch die Bildung dieser festen Lösung erniedrigt werden. Diese Löslichkeitsabnahme muss sich durch Messung der *EMK* einer Silberionkonzentrationskette feststellen lassen. Empfindlicher wäre die Messung der Leitfähigkeit, allein gegen die Benutzung dieser Methode spricht die Anwesenheit von Elektrolyt bei der Darstellung der *Ph*, welche die Messbarkeit der Photochloridlöslichkeit durch Leitfähigkeit wohl unmöglich macht.

Es handelt sich um Konzenzentrationsketten des Schemas:

$$\underbrace{Ag_{\text{krist.}} \; \frac{Ag^{\cdot}}{AgCl_{\text{rein}} \;\Big|\; \frac{KCl}{10}}}_{\text{a}} \;\Bigg\|\; \frac{Ag^{\cdot}}{\text{Photochlorid} \; \frac{KCl}{10}} \;\Bigg|\; Ag_{\text{krist.}}$$

Die Menge von $Ag_2^{\cdot}$-Ion, die durch die Anwesenheit von metallischem Silber entstehen kann, ist ohnedies schon gering; sie wird dadurch aber noch geringer, dass das Silber nicht in reiner, kompakter Form vorliegt, sondern als feste Lösung im *Ph* sich befindet. Eine mögliche, selbst hohe Beständigkeit von Ag_2Cl kann demnach diese Messungen nicht wesentlich beeinflussen. Mit andern Worten: selbst wenn in der Photochloridphase Halbchlorsilber in beträchtlicher Menge enthalten ist, so muss es sich bei der Auflösung in Wasser doch verhalten wie Chlorsilber und Silber.

[1]) Eders Photochemie. 3. Aufl. 1906. S. 221.

[2]) Loc. cit. S. 617.

Statt der Elektrode a, die nur die Funktion einer Bezugselektrode einnimmt, wurde eine $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode benutzt, es wurde im Thermostaten bei 25·0° gearbeitet, weil die Werte der E. K. voraussichtlich sehr geringe Unterschiede zeigen mussten. Zirka 2 bis 3 g der *Ph* wurden mit $^1/_{10}$-norm. *KCl* in kleine Pulverflaschen gefüllt, vor Licht geschützt im Thermostaten aufbewahrt und zeitweilig umgeschüttelt. Zur Messung wurde eine „Wanderelektrode" eingesetzt aus gereinigtem Silberblech, die nur in die an *Ph* gesättigte Lösung eintauchte, ohne das *Ph* zu berühren. Es wurde absichtlich nur eine Elektrode benutzt, um nicht durch eventuelle Eigenpotentiale verschiedener Bleche gestört zu werden. Gemessen wurde die E. K. mit einem Kapillarelektrometer Lippmannscher Form. Kompensationsschaltung gestattete, die Zehntelmillivolt zu messen. Um sicher zu gehen, wurden schliesslich die Ketten noch mit einer zweiten Bezugs- und einer Wanderelektrode (Silberdrahtnetz) durchgemessen. Die erhaltenen Werte gibt Tabelle 3 wieder. Die Zahlenwerte bedeuten mm des Gefällsdrahtes. 20 m = 2·01 Volt; 1 mm = ca. 0·0001 Millivolt. Der Wert des Einzelpotentials reiner *AgCl*-Elektrode stimmt mit dem von Abegg und Cox[1]) bestimmten gut überein.

Tabelle 3.

Tag	Elektrode a	Bezeichnung der *Ph* und Zusammensetzung						
		R[2]) ca. 0% *Ag*	1*b*[3]) <2%	*U*1 2·1%	XVII. 3·8%	XXIII. ca. 12%	XX. 29·4%	rein *AgCl* 0%
3. II.	Blech-El.	385	383	391	391	399	400	400
4. II.	„	380	394	396	394	398	401	387
4. II.	„	376	392	392	388	387	389	371
5. II.	„	393	396	396	397	400	405	368
6. II.	Netz-El.	428	433	430	430	431	432	423
7. II.	Blech-El.	387	387	388	387	393	398	356
9. II.	Netz-El.	412	429	425	426	431	437	408
10. II.	Blech-El.	383	392	396	396	406	409	365
	Mittelwert:	393	400·7	401·7	401·1	405·6	409	384·7
Reihenfolge nach dem Potential:		2.	3.	5.	4.	6.	7.	1.
Reihenfolge nach der Zusammensetzung:		2.	3.	4.	5.	6.	7.	1.

Die Differenzen zwischen den einzelnen Potentialen sind sehr gering, so dass nicht in jeder Messreihe eine genaue Übereinstimmung mit der Reihenfolge der Zusammensetzung der *Ph* verlangt werden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 2 (1903).

[2]) Rosenrotes *Ph*, entsilbert mit Persulfat.

[3]) Durch Zersetzung von *AgCl* mit der Bogenlampe erhalten.

kann. Aber die Unterschiede zwischen den in ihrer Zusammensetzung verschiedensten Präparate (Nr. 1, 2 und 7) zeigen deutlich den erwarteten Effekt. Auch die Aufstellung der Mittelwerte zeigt die funktionelle Abhängigkeit der E. K. von der Zusammensetzung der *Ph*.

Dass in der Reihenfolge der E. K. Präparat Nr. 5 und 4 gegeneinander verschoben sind, bedeutet gar kein Bedenken, wenn in Betracht gezogen wird, dass Präparat Nr. 5, 4 und 3 in ihrer Zusammensetzung voneinander sehr wenig verschieden sind.

Hieraus ergibt sich, dass die Konstitution der Photochloride unzweifelhaft auf feste Lösung zurückzuführen ist.

Potentialmessungen.

§ 8. Die Potentialmessungen, die mit den hergestellten Photochloriden angestellt werden sollten, konnten entweder mit Silbernitrat oder mit Chlorkalium als Elektrolyten ausgeführt werden. Beziehungsweise lagen dann die Ketten vor:

$$Ag_{\text{krist.}} \,|\, {}^1/_{10}\text{-norm. } AgNO_3 \,|\, Ph, \qquad (1)$$

$$Ag_{\text{krist.}} \,|\, AgCl \,|\, {}^1/_{10}\text{-norm. } KCl \,|\, Ph. \qquad (2)$$

In beiden Fällen steckte im *Ph* eine unangreifbare Platinelektrode als Sonde für die Potentialmessung. Beide Ketten sollten ähnliche Potentiale liefern.

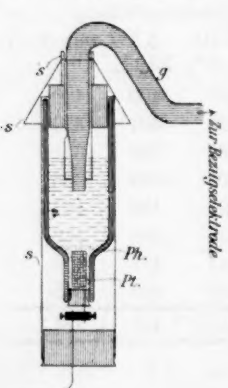


Fig. 10.

Die Form der Photochloridelektroden zeigt Fig. 10. Das *Ph* (ca. 1·5 g) wurde an und um das spiralig aufgewickelte Platindrahtnetz *Pt* dicht angelegt und darüber der Elektrolyt gefüllt. Es wurden zum Teil blanke, zum Teil platinierte Elektroden verwendet; Unterschiede im Verhalten beider zeigten sich nicht. Die Photochloridelektrodengefässe sowohl, wie die Normalelektrode waren durch schwarze Papierschutzhüllen *S* und durch Verwendung einer schwarzen Glasröhre *g* als Heber zur Bezugselektrode vor jedem Lichte geschützt. Die Bezugselektrode für die Messungen in Silbernitrat war galvanisch in Kaliumsilbercyanid versilbertes Platin in $AgNO_3$, die für die Messungen im Chlorkalium bestand aus Silberdrahtnetz in ${}^1/_{10}$-norm. *KCl* mit Chlorsilber als Bodenkörper. Somit waren alle Flüssigkeitspotentiale ausgeschaltet. Für alle Messungen in Chlorkalium diente stets dieselbe Bezugselektrode. Die Messung geschah wie gewöhnlich durch Kompensation unter Verwendung des schon erwähnten Gefällsdrahtes von 20 m Länge und des Kapillarelektrometers

Lippmannscher Form, so dass die Zehntelmillivolt gemessen wurden. Sehr sorgfältig war auf vollkommene Isolation der Leitungen zu achten, da sich sonst leicht Störungen durch Polarisation ergaben.

Meine erste Messungsreihe war mit Silbernitrat als Elektrolyt ausgeführt. Hier zeigten sämtliche *Ph* sehr annähernd das gleiche Potential wie die Bezugselektrode. Es stellte sich aber später heraus, dass diese Präparate, die bei 100° getrocknet waren, durch Zersetzung kristallisiertes (sog. molekulares) Silber enthielten (vgl. § 4). Als darauf eine zweite Messungsreihe vorgenommen wurde mit neuen Präparaten, die, wie in § 4 beschrieben, gereinigt waren, hörte es mit der Gleichheit der Potentiale zwar auf, weitern Aufschluss aber erhielt man nicht, da die einzelnen Potentiale weder konstant, noch zu systematischer Reihenfolge geordnet waren. Es hat sich nicht aufklären lassen, woran die Unmöglichkeit, hier definierte Potentiale zu messen, lag. Ich versuchte, durch Pressung des *Ph* auf die Elektrode, sowie durch Zumischung von Graphit die Leitfähigkeit und den Kontakt mit der Elektrode zu verbessern, konnte aber dadurch kein regelmässiges Verhalten erzielen.

Nur eine Elektrode zeigte in mehrern Exemplaren über Monate konstantes und reduzierbares Potential, dies war die Kette:

$$Ag_{\text{koll.}} \,|\, {}^1/_{10}\text{-norm. } AgNO_3 \,|\, Ag_{\text{krist.}}$$

Das Potential des kolloiden Silbers, das als schwarzer Schlamm die Elektrode bedeckt, liegt bei —25 bis —30 Millvolt, wohl je nach Kornfeinheit. Nach Monaten sank dieser Wert auf —21 Millivolt, was sich durch Alterung oder Kornvergrösserung erklärt.

Nach dem Misserfolg mit dem Silbernitrat ging ich zum Chlorkalium als Elektrolyten über. Eine erste Messungsreihe wurde hier vorgenommen mit *Ph* in Gelatine, deren Herstellung in § 5 beschrieben ist. Nach dem Zusatz der Gelatine zu dem aus Chlorsilbersol und Silbersol hergestellten Photochloridsol wird noch so viel Chlorkalium zugegeben, dass die Lösung zehntelnormal wird, und erstarren gelassen. Die Gelatine sollte möglichst feine Verteilung des *Ph* gewährleisten und eine möglichst gleichmässige Berührung der Elektrode herbeiführen. Beides musste die Einstellung der Potentiale fördern. Anderseits war natürlich von der Gelatine eine Störung durch eine mögliche, reduzierende Einwirkung zu befürchten. Diese ist nun auch eingetreten, und zwar, wie sich nachträglich herausstellte, wahrscheinlich durch Fäulnis der Gelatine. Die Desinfektion mit Toluol war auf die Dauer nicht ausreichend gewesen. Aber auch der erwartete günstige Effekt auf die Potentialentwicklung stellte sich heraus. So waren zwar keine konstanten Werte in den Gelatineemulsionen zu gewinnen, aber der Gang und die

Reihenfolge der Potentiale entsprach mehr der zu erwartenden Regelmässigkeit. Sie erhoben sich mehr oder weniger schnell zu einem Maximum und fielen dann ziemlich rapid auf das Potential des kolloiden Silbers herab, dessen Entstehung sich nach dem Auseinandernehmen der Elektrodengefässe auch an der Farbenänderung erkennen liess. Wenn es erlaubt ist, die maximalen Werte herauszugreifen und zu vergleichen, so entsteht das Bild der Tabelle 4.

Tabelle 4.

Potentiale der *Ph* nach § 5 in Gelatineemulsion.

Synthet. Zusammensetzung. $^0/_0$ Ag:	0·5	3	10	20	40	60	80	100
Maximale Potentiale. M. V.:	+ 110	+ 100	+ 86	+ 105	+ 47	+ 63	+ 37	— 12

Die Werte für 20 und 60% fallen aus der Reihenfolge heraus. Auf die höher gesilberten Präparate darf man überhaupt keinen besondern Wert legen, da wir wissen, dass diese Produkte nicht homogen sind. Immerhin lässt sich die Abhängigkeit der Potentiale von der Zusammensetzung nicht verkennen. Namentlich die hohen Werte der chlorsilberreichen *Ph* sind bemerkenswert, und es handelt sich jetzt nur darum, diese Befunde anderweitig zu bestätigen.

Das kolloide Silber zeigte in KCl zum Unterschiede von den Silbernitratmessungen in mehrern Exemplaren die konstanten und reproduzierbaren Werte — 12 bis — 13 Millivolt als Gel in Gelatine und — 9 bis — 10 Millivolt als Gel ohne Gelatineeinbettung. Diese Potentiale wurden monatelang beobachtet. Der Unterschied gegen das Potential in Silbernitrat verdient Beachtung. Er ist wohl begründet: im Silbernitrat handelt es sich um die Kette:

$$Ag_{\text{koll.}} \left| \frac{Ag^{\cdot}}{\text{aus } AgNO_3/10} \right| Ag_{\text{krist.}} \quad \text{E. K.} = 30 \text{ Millivolt.} \qquad (1)$$

im Chlorkalium um die Kette:

$$Ag_{\text{koll.}} \left| \frac{Ag^{\cdot}}{\text{aus Photochlorid} + \frac{KCl}{10}} \right\| \frac{Ag^{\cdot}}{\text{aus } AgCl \text{ rein} + \frac{KCl}{10}} \left| Ag_{\text{krist.}} \right. \qquad (2)$$

$$\text{E. K.} = 12 \text{ Millivolt.}$$

Während in Fall 1 die $Ag^{\cdot}$-Konzentration beiderseits gleich ist, ist sie im 2. auf der Photochloridseite kleiner, denn hier tritt das Chlorsilber mit dem Silber in fester Lösung auf. In der zweiten Kette auf der linken Seite wird die $Ag^{\cdot}$-Konzentration bestimmt durch die Anwesenheit geringer Mengen silberreichsten *Ph*, das sich aus stets vorhandenen kleinen Mengen Silberion, die in jedem Silbersol enthalten sind, durch

die Einwirkung des Elektrolyten (*KCl*) gebildet hat. Der grosse Unterschied des Potentials des kolloiden Silbers in den beiden Fällen zeigt deutlich, dass es sich bei den *Ph* um keine Adsorptionsverbindung, sondern nur um feste Lösung handeln kann.

Besseres Glück als bisher hatte ich nun mit einer weitern und sehr ausgedehnten Messungsreihe mit den analysierten und gereinigten, nach § 4 und 6 dargestellten *Ph* in Kaliumchlorid ohne Gelatine. Aus den lange Zeit fortgeführten Messungen ist durch Herausgreifen einzelner Messungstage die folgende Tabelle 5 zusammengestellt worden. Sie zeigt, dass die Elektroden zwar nicht ganz konstant sind, und dass sie mitunter sehr lange brauchen, um sich einzustellen. Als Ergebnis dieser Messungen lässt sich aber mit Sicherheit feststellen, dass alle *Ph* mit einem Silbergehalt geringer als 20% sehr hohes Potential gegen die Bezugselektrode aufweisen von + 120 bis + 270 Millivolt. Auch alle *Ph* bis etwa 50% *Ag* zeigen sich edler als die Chlorsilberelektrode, ohne dass sich jedoch ihre genauern Werte feststellen liessen. Präparate mit einem Silbergehalte über 50% waren dagegen stets negativ, sie zeigen grosse Ähnlichkeit mit dem Potential des kolloiden Silbers. Ob diese Werte *Ph* solcher Zusammensetzungen entsprechen, oder ob diese Präparate vielleicht kolloides Silber enthalten, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

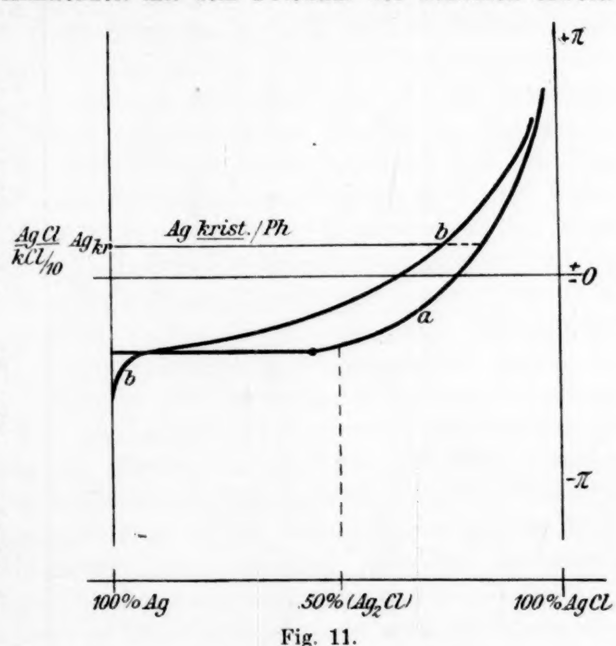


Fig. 11.

Besonders muss man hervorheben, dass die *Ph* der verschiedenen Darstellungen (vgl. § 4, 5, 6) übereinstimmendes und gleichartiges Verhalten zeigen. Weitere Unterstützung für den Befund von der stetigen Abhängigkeit der Photochloridpotentiale von der Zusammensetzung werden die Dunkelpoten-

Tabelle 5.

Photochloridpotentiale in Kaliumchlorid gegen die Chlorsilberelektrode in Millivolt.

Messungstage	Bezeichnung und Zusammensetzung der *Ph*:														
	B[1]) ca. 0%	*R*[2]) ca. 0%	1 ca. 2%	2 ca. 2%	XVII. 3·8%	*U* 4 5%	*U* 3 7·3%	XXXIII. 10·6%	XXIII. ca. 15%	XI. 24·7%	XX. 29%	XXVII. 52·5%	XXIX. ca. 65%	XXXI. 68%	XXXII. ca. 70%
26. XII. 1909	—	—	+ 30	—	—	—	+ 36	—	—	+ 45	—	—	—	—	—
26. I. 1910	—	—	+ 83	—	—	—	+ 39	—	—	+ 45	—	—	—	—	—
6. II. 1910	—	—	+ 94	—	—	—	+ 40	—	—	+ 40	—	—	—	—	—
20. II. 1910	—	—	+ 101	—	+ 72	—	+ 39	—	+ 46	—	—	—	—	—	—
18. III. 1910	+ 261	+ 179	—	+ 109	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31. III. 1910	+ 251	+ 187	—	+ 110	+ 50	—	—	+ 30	+ 36	—	+ 58	—	— 7	— 7	— 9
15. IV. 1910	+ 217	+ 217	—	+ 115	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22. V. 1910	—	—	—	—	+ 37	—	—	+ 18	+ 27	—	+ 53	—	— 7	— 8	— 8
1. X. 1910	+ 274	+ 196	—	+ 131	+ 45	+ 53	—	+ 40	+ 27	—	+ 44	—	— 6	— 8	— 9
20. XII. 1910	+ 242	+ 196	—	+ 117	+ 45	+ 44	—	—	+ 24	—	+ 53	— 9	— 7	— 6	— 8
25. I. 1911	—	—	—	—	—	+ 37	—	—	—	—	—	— 8	—	—	—

[1]) Rosenrotes *Ph* vom Versuch im Einschlussrohr, § 3.

[2]) Rosenrotes *Ph*, entsilbert mit Persulfat.

tiale bei den Untersuchungen der *Ph* im Licht erbringen (vgl. § 15). Indessen wäre es nicht genügend begründet, wollte man auf Grund des vorliegenden Materials eine Entscheidung zwischen den drei Fällen der Figg. 3, 4 und 5 in § 2 versuchen. Es spricht aber alles dafür, dass die Potentialkurve der *Ph* vom Typus der Fig. 11, Kurve *a* oder *b* ist. *a* würde einer Mischungslücke, *b* vollständiger Mischbarkeit entsprechen. Beide Kurven drücken aus, dass dem Halbchlorsilber keine bedeutende Stabilität zukommt, d. h. dass es im *Ph* nicht die Rolle eines vorherrschenden Lösungsbestandteils spielt. Als sicher erwiesen darf die Lösungsnatur der *Ph* betrachtet werden, auch dass es ein kleines Gebiet wahrer Stabilität der *Ph* gegen kristallisiertes Silber gibt.

II. Teil. Über die Einwirkung des Lichtes auf die Photochloride.

§ 9. Geschichtliches. Dass das Potential einer mit Chlorsilber bedeckten Elektrode sich bei Belichtung verändert, ist von Ed. Becquerel[1]) 1849 entdeckt worden. Er experimentierte mit Silberplatten, die durch elektrolytische Chlorierung mit einem dünnen Überzug von Chlorsilber bedeckt waren. Er erkannte bald, dass die Reduktion des Chlorsilbers im Lichte die Eigenschaften desselben verändert; während weisses Chlorsilber zunächst nur auf blaues Licht reagiert, dehnt sich die Farbenempfindlichkeit nach begonnener Einwirkung des Lichtes, d. h. begonnener Photochloridbildung bis ins Infrarot hinein aus. Von dieser anfänglichen Veränderung machte sich Becquerel frei, indem er fertige Photochlorid—Silberplatten dem Lichte exponierte. Diese erhielt er, indem er die elektrolytisch chlorierte Silberplatte im Dunkeln erhitzte, bis die rosenrote Farbe des Photochlorids auftrat. Seine Zelle bestand aus zwei solchen Platten, die in verdünnter Schwefelsäure standen und durch ein Galvanometer verbunden waren. Wurde die eine der Platten belichtet, so gab das Galvanometer einen Ausschlag, proportional der Stärke des Lichtes. Es wurden also Stromstärken gemessen. Die Grösse der Effekte war aber für jede Platte ziemlich individuell und auch zeitlichen Schwankungen unterworfen. Eine prinzipielle Unvollkommenheit dieser Zellen bestand darin, dass die Elektroden polarisierbar waren. Diesen Nachteil vermieden die neuern Bearbeiter der Becquerelschen Zellen: Luggin[2]) und Meyer-Wildermann[3]). Letzterer badete Silberplatten in sehr verdünnter Salzsäure,

[1]) La lumière, ses causes et ses effets. Bd. 2. Paris 1868.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 517—635 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 208 (1905); **59**, 533 u. 703 (1907); **60**, 70 (1907).

wodurch ein hauchdünner Chlorsilberüberzug auf der Platte entstanden sein soll, über dessen nähere Beschaffenheit leider nichts mitgeteilt wird[1]). Zwei solcher Platten, eine belichtete und eine unbelichtete, werden in verdünnter Chlorkaliumlösung, die mit Chlorsilber gesättigt ist, durch ein Galvanometer geschlossen, dessen Ausschläge photographisch registriert werden. Im stationären Zustande ergab sich der Photostrom als der Lichtstärke proportional. Diese Anordnung teilt mit der Becquerelschen den Nachteil, dass das im Lichte abgespaltene Chlor in dem kompakten Silber der Elektrode einen Akzeptor findet, von dem es zweifellos verzehrt wird unter Neubildung von Chlorsilber. Dieser Vorgang muss auf den Photostrom schwächend wirken. Luggin vermied dies, indem er Chlorsilber auf einer Platinelektrode verteilte und belichtete. Korrekter wäre es gewesen, wenn Luggin Photochlorid verwendet hätte, um von vornherein das chemische Reaktionsprodukt der Lichtwirkung zugegen zu haben, wie es schon Becquerel gemacht hatte. Im übrigen suchte auch Luggin nach der Beziehung zwischen Lichtstärke und Stromstärke in der arbeitenden Photozelle.

Die Stromstärke ist wesentlich ein Mass für die R. G. des im Lichte zerfallenden Chlorsilbers. Es kommt also bei diesen Messungen nichts anderes heraus, als die R. G. im Lichte unter den individuellen Depolarisationsbedingungen des Versuches.

Viel weiter verspricht eine andere Untersuchungsrichtung zu führen, nämlich die elektrometrische. Hier lautet die Frage: wie gross ist der Potentialhub im Lichte, und wie entwickelt er sich? Um diese Wirkung rein zu erhalten, muss die Veranstaltung so getroffen sein, dass nach Abdunklung das *Ph* wieder im selben Zustande sich befindet wie zuvor: es darf also kein fremder Stoff zugegen sein mit dem das abgespaltene Chlor reagiert. Elektroden aus massivem Silber würden solche fremde Stoffe sein. Desgleichen muss die Entfernung des Chlors durch Diffusion möglichst vermieden werden, ferner muss man mit Photochloriden bestimmter Zusammensetzung arbeiten, und schliesslich ist darauf zu achten, dass die lichtempfindliche Schicht dünn und durchscheinend genug ist, um bezüglich der wirksamen Strahlengattungen völlige Durchleuchtung zu verbürgen. Die Elektrode ist in möglichst allseitige Berührung mit der lichtempfindlichen Schicht zu bringen. Die Schicht muss von ihr durchwoben werden. Von diesen Grundsätzen liess ich mich im folgenden leiten.

§ 10. Einbettung der Photochloride. Die kolloiden Lösungen der Photochloride eignen sich, weil sie durchscheinend sind, zur Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 712 (1907).

lichtung besser als die Sedimente. Ihre Darstellung als Kolloide ist nicht schwierig, wie im Teil I beschrieben ist, aber die reinen kolloiden Lösungen sind sehr unbeständig, sie lassen sehr bald das *Ph* in groben Körnern ausfallen. Doch wirken auch für die *Ph* einige Emulsionskolloide „schützend", wie aus der Verwendung der Gelatine oder des Kollodiums in der Photographie bekannt ist. Am leichtesten zu handhaben ist die Gelatine, doch scheint ihre Verwendung bedenklich, weil sie als organischer Körper leicht Chlor binden kann und damit als chemischer Akzeptor für das aus dem Chlorsilber durch die Lichtwirkung dissociierende Chlor jenes reduzieren muss, wie es ja beim photographischen Kopieren mit Kollodion—Chlorsilberpapieren geschieht. Indifferent und deshalb weitaus vorzuziehen, ist kolloide Kieselsäure, die ähnlich befähigt ist, Gallerten zu bilden. Die Herstellung von Kieselsäuresol, das den hier auftretenden Anforderungen entspricht, ist aber weitaus schwieriger und erforderte besonderes Studium.

Das Kieselsäuresol, das zu meinen Zwecken dienen sollte, durfte keine wesentlichen Mengen an Salzen, besonders nicht an Säuren und Basen enthalten. Denn jeder Elektrolytgehalt des Sols wirkt für die *Ph* fällend. Dann muss das Sol so konzentriert sein, dass mindestens sein eigenes Volumen Photochloridsol zugesetzt werden kann, ohne dass es durch diese Verdünnung die Fähigkeit, eine ziemlich feste Gallerte zu bilden, verliert. Schliesslich muss sich die Gallertbildung der Kieselsäure in kurzer Zeit und bequem, nachdem das *Ph* zu dem Sol hinzugesetzt ist, herbeiführen lassen.

Von den aus der Literatur bekannten Methoden der Kieselsäuresoldarstellung, die alle zu Solen von verschiedenen Eigenschaften führen, kommt eigentlich nur eine in Frage, weil nur von diesem Sol bekannt ist, dass es sich durch geringen Eingriff schnell in die Gallerte überführen lässt. Es ist dies die Methode von Graham[1]). Dieses Sol, durch Dialyse von Wasserglaslösung, die mit Salzsäure zersetzt wurde, gewonnen, besitzt neben hohem Reinheitsgrad die Eigenschaft, auf Zusatz von Spuren Alkali, von kohlensauren Erden oder Kohlensäure sehr rasch zu gelatinieren. Nach der Vorschrift von Kühn[2]) lässt sich zwar ebenfalls konzentriertes und sehr reines Kieselsäuresol gewinnen, doch ist dessen Beständigkeit sehr gross. Seiner Darstellung nach, Peptisierung durch Alkali, muss dies ein negativ geladenes Sol sein, und

---

[1]) Pogg. Ann. **121**, 37 (1864); vgl. auch Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie, Artikel: Kolloide SiO_2.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **59**, 1 (1853); vgl. auch Lottermoser, Anorg. Kolloide, Sammlung Ahrens **6** (1901).

nach Zusatz abgestufter Mengen von $H^{\cdot}$ müsste sich eigentlich leicht der Punkt seiner geringsten Beständigkeit auffinden lassen. Auch aus der von Freundlich[1]) gegebenen Beständigkeitskurve lässt sich kein Grund gegen diese Annahme ersehen. Dennoch führten wiederholte Versuche nicht zur Gelatinierung. Überhaupt scheinen negativ geladene Kieselsäuresole keine Neigung zur Gallertbildung zu besitzen. So wurde, der Methode von E. Grimaux[2]) folgend, zwar nicht aus Silikomethyläther, sondern der analogen Äthylverbindung (die mir vom Konsortium für elektrochemische Industrie zu Nürnberg freundlichst zur Verfügung gestellt wurde) ein Kieselsäuresol hergestellt, das ja auch negativ geladen sein muss, und auch dies zeigte trotz hoher Konzentration den Widerstand gegen die Gallertbildung. Die Kieselsäuresole, mit denen Flemming[3]) und Mylius und Groschuf[4]) arbeiteten, sind zwar positive und saure Sole, gelatinieren auch sehr leicht, aber ihr Gehalt an Elektrolyt ist stets so beträchtlich, dass jedes eingetragene Photochloridsol sofort ausflockt.

Es blieb also nur noch Grahams Methode übrig. Die Beschreibung seiner Darstellungsversuche ist so knapp, und die Ausgangsmaterialien Wasserglas und Pergamentpapier sind so wenig definiert, dass man auf eigene Versuche angewiesen ist. Die Dialysen verliefen zwar häufig nach Grahams Beschreibung, aber ebenso häufig gelatinierte das Sol schon auf dem Dialyseur, oder das Sol fiel in bezug auf Elektrolytgehalt und Gelatinierfähigkeit sehr verschieden aus.

Ein viel reineres und bequemeres Ausgangsmaterial bot sich im Siliciumtetrachlorid (ebenfalls vom Konsortium für elektrochemische Industrie). Wird Tetrachlorid in viel Wasser eingetragen, so bildet sich durch Hydrolyse Kieselsäure, die kolloid in Lösung bleibt, und Salzsäure; wird letztere wegdialysiert, so erhält man ein leicht bewegliches, nach dem Filtrieren schwach opakes Sol, das dem Grahamschen sehr ähnliche Eigenschaften zeigt.

Man lässt 10 ccm Tetrachlorid aus einer Pipette tropfenweise in 150 ccm destilliertes Wasser einlaufen, das dauernd rasch umgerührt wird. Die Bildung von fester Kieselsäure lässt sich zwar nicht vollkommen vermeiden, doch schadet ihre Anwesenheit nichts. Diese ca. 50° warme Lösung wird auf einen Dialyseur von Pergamentpapier mit etwa 16 cm Durchmesser gegossen und nun gegen stetig stark fliessendes

[1]) Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1909. S. 409.
[2]) Compt. rend. **98**, 1434 (1884).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 427 (1902).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 116 (1906).

Brunnenwasser dialysiert. Die Dialysenflüssigkeit wurde während der ganzen Dialyse langsam durchgerührt. Bei normalem Gang dauert der Vorgang etwa 13 Stunden. Die Membran kann oft verwendet werden, doch bekommt sie manchmal ganz kleine Löcher, die bestimmt den Erfolg vereiteln, indem das Sol schon auf dem Dialysator gerinnt. (Wahrscheinlich die Wirkung des Salzgehaltes des Aussenwassers, besonders Kalksalze.) Die Löcher können mit Marineleim verschlossen werden. Die Analyse des filtrierten Sols ergibt 2·7 Gew.-% SiO_2.

Doch liefert auch diese Methode Sole von recht verschiedener Beständigkeit. Dies ist auch leicht erklärlich, denn die Beständigkeit des Sols ist nur abhängig von sehr geringen Mengen Elektrolyt, besonders Wasserstoffion. Der Fortgang der Dialyse wird dagegen von so viel Faktoren beeinflusst, wie Flussgeschwindigkeit des Aussenwassers, Membranbeschaffenheit, Rührgeschwindigkeit, dass sich diese schwerlich alle genau regeln lassen. Bildet aber die Beständigkeit eine wesentliche Funktion der $H^{\cdot}$-Konzentration, so besitzt man in der Messung dieser Konzentration ein Mittel für die Beendigung der Dialyse. Diese Messung gestaltet sich sehr einfach unter Benutzung acidimetrischer Indikatoren nach Salm[1]). Es wird ein Indikator ausgesucht, der gerade umschlägt bei der $H^{\cdot}$-Konzentration der Sole von passender Beständigkeit. Als solcher wurde von mir Kongorot ermittelt. Wenn ein Tropfen Kongorot zu 4 ccm Sol gegeben nicht mehr blauviolett, sondern braunviolett bis braunrot wird, so ist die Dialyse zu beenden. Es entspricht dieser Umschlag einer $H^{\cdot}$-Konzentration von 10^{-4}.

Was die Beständigkeit der Kieselsäuresole anlangt, so stimmen meine Beobachtungen mit dem Freundlichschen Diagramm[2]) ganz gut überein. Sole mit der $H^{\cdot}$-Konzentration von 10^{-4} gerinnen in ca. 3 Tagen, wird nur eine Stunde länger oder kürzer dialysiert, so fällt, resp. steigt die Beständigkeit auf eine Stunde oder Monate. Der Vorgang der freiwilligen Gelatinierung scheint ein kontinuierlicher zu sein, das Sol durchläuft alle Stadien der Viskosität, und auch die Gallerte wird allmählich fester und fester. Es sind danach die Wirkungen der Elektrolyte und besonders der Alkalien nur als Beschleuniger eines freiwillig verlaufenden Vorgangs anzusehen. Den weitaus stärksten Einfluss auf die Erstarrungszeit übt die Natronlauge aus. 10 ccm eines Sols von etwa 3 Tagen Beständigkeit erstarren auf einen Zusatz von 1·5 bis 2·0 ccm $^1/_{25}$-norm. $NaOH$ in 20 bis 30 Minuten. (Die Wasserstoffionenkonzentration eines solchen Soles geringster Erstarrungszeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 471 Tabelle (1907).
[2]) Loc. cit. S. 409.

kann mit Indikatoren auf 10^{-7} bestimmt werden. (Ungefähr Neutralitätspunkt: *p*-Nitrophenol gelb, Cyanin farblos.) Wird die Gelatinierung, wenn das Sol schon etwas zähflüssig geworden ist, durch mechanische kräftige Erschütterung oder durch Elektrolytzusatz (*KCl*) gestört, so erstarrt die Kieselsäure nicht zu einer glatten Gallerte, sondern zu Klumpen, sie wird griesslich, besitzt keine Festigkeit und wird unklar.

§ 11. Herstellung der Belichtungszellen. Auch bei der Kieselsäurephotochloridemulsion blieben die Versuche auf Chlorkalium als Elektrolyt beschränkt. *Ph* aus koll. Chlorsilber und Silbersol konnte nicht in dem Kieselsäuresol selbst dargestellt werden, weil kein haltbares *AgCl*-Sol in der Kieselsäure zu erzielen war, sofort nach der Entstehung des *AgCl* trat Flockung ein. Der Grund der Ausfällung dürfte wohl weniger in der Anwesenheit der neutralen Elektrolytsalze zu suchen sein, denn ihre Konzentration lässt sich ganz nach den Angaben Lottermosers regeln, als in dem Gehalte der Kieselsäure an $H^{\cdot}$, resp. OH'[1]). Es musste also Photochloridsol zunächst für sich hergestellt (entweder nach der Methode des § 3 oder § 4) und dann der erstarrenden Kieselsäure zugemischt werden. Es war z. B. folgendermassen zu verfahren: Aus Chlorwasser und Silbersol wurde zunächst ein *Ph* mit 5% *Ag* dargestellt; 10 ccm Kieselsäuresol wurden mit 1,5 ccm $^1/_{25}$-norm. *NaOH* versetzt und, wenn ihre Erstarrungszeit vorher auf 25 Minuten bestimmt worden war, nach 22 Minuten mit etwa 10 ccm Photochloridsol versetzt. Zum Ganzen wurde dann zur Erreichung der richtigen Elektrolytkonzentration $^1/_9$ des Gesamtvolumens 1-norm. *KCl* zugefügt und die Emulsion sofort vergossen. Sie erstarrt meistens nach 30 bis 60 Minuten. Es ist darauf zu achten, dass der Zusatz von *Ph* nicht so spät erfolgt, dass die Kieselsäure schon zähflüssig ist, da sonst die Gallerte griesslich wird; bei zu früher Zumischung des *Ph* liegt die Gefahr nahe, dass das *Ph* noch ausflockt, bevor die Gallertbildung eintritt. — Wurden die Photochloridsole nach § 4 aus Chlorsilbersol und Silbersol gewonnen, so wurde stets beim Vermischen des *Ph* mit der Kieselsäure ein Farbenumschlag von Blaulila in Rosa, Braun usw. d. h. in die intensiven Farben der festen *Ph* beobachtet. Diese Erscheinung ist sicher nicht auf eine Wirkung der Kieselsäure zurückzuführen, sondern ist der Einfluss des Elektrolyten (*KCl*), der in der Bildung der Gele von *AgCl* und *Ag* beruht, womit

---

[1]) Die Herstellung der Emulsion, wie sie Schaum und Schloemann [Z. f. wiss. Phot. **4**, 197 (1906)] angeben, dürfte nur bei dem viel stabilern *AgBr*-Sol anwendbar sein.

wie Lüppo-Cramer[1]) nachdrücklich hervorhebt, die Entstehung der eigentlichen *Ph* bei dieser Art der Bereitung zusammenhängt.

Die Elektroden hatten nur die Aufgabe, das Potential des belichteten *Ph* gleich einer Sonde zu entnehmen, und mussten deshalb unangreifbar sein. Als Material kam nur Platin in Frage, und zwar am besten Platindrahtnetz. Die Elektrode flach auf Glasplättchen auszubreiten und die Emulsion hierauf zu vergiessen, gelang nicht recht, weil das Netz nie ganz eben liegen bleibt, und zur vollständigen Bedeckung die Photochloridschicht erhebliche Dicke annehmen muss, obwohl diese Bereitung den Vorzug gehabt hätte, dass der Elektrolyt sich nicht schon in der Emulsion befinden musste, sondern leicht durch nachträgliches Baden der Gallerte in $^1/_{10}$-norm. *KCl* ersetzt werden konnte. Es bewährt sich am besten die Anwendung von flachen Kästchen; sie wurden aus zwei Objektträgern, Glasplättchen von ca. 3×3 cm, die durch Siegellack im Abstande von 1—2 mm drei seitig verkittet wurden, hergestellt. Elektroden von ca. $2{,}5 \times 3$ cm wurden eingesetzt und die Zelle mit Emulsion mit $^1/_{10}$-norm. *KCl*, (wie zuvor beschrieben) vollständig ausgegossen. War in einem dunklen und feuchten Raum Gelatinierung eingetreten, so konnten die Zellen, ganz von Elektrolyt ($^1/_{10}$-norm. *KCl*) bedeckt, in einem Glastroge ($4 \times 6 \times 1$ cm), der aus planparallelen Platten verkittet war und den Heber zur Verbindung mit der Bezugselektrode enthielt, dem Lichte ausgesetzt werden, vgl. Fig. 12.

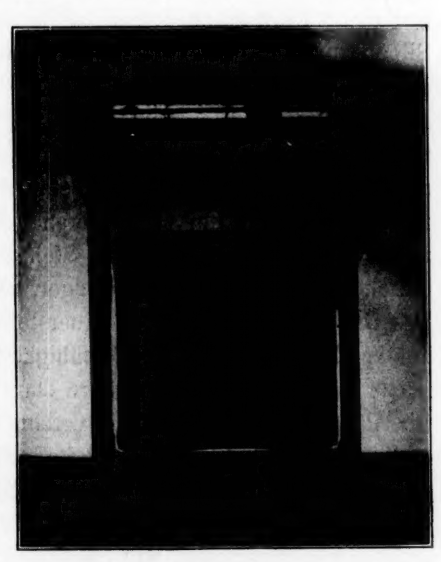


Fig. 12.

Es wurde auch versucht, Platinspiegel auf Glas oder Porzellan zu verwenden. Sie schienen mehrere Vorzüge zu bieten: es musste keine Emulsion mit Elektrolyt benutzt werden, und man hätte meinen sollen, dass sie keine störenden und hartnäckig verweilenden Eigenpotentiale besässen. Auch hätten durchsichtige Platinspiegel eine Belichtung durch die Elektrode hindurch erlaubt, wodurch die Photochloridschicht, die der potentialgebenden, in direkter Berührung mit der Elektrode stehenden

[1]) Kolloidchem. und Photogr. S. 75.

Schicht vorgelagert ist, vermieden wäre. Indessen gelangen mir keine gleichmässig durchsichtigen Spiegel. Dichte Platinspiegel waren zwar leicht zu erhalten, doch zeigte ihre Verwendung keineswegs die erwarteten Vorzüge, und da sie schon nach zweimaliger Belichtung schwarz wurden und abblätterten, wurde entgültig zu den Netzen und Zellen zurückgekehrt.

§ 12. Ausbleichung der Photochlorid-Kieselsäuregallerten. Bleibt die erstarrte Emulsion der Photochloridkieselsäure nur wenige Tage im Dunkeln offen stehen, so nehmen die Präparate eine immer hellere Photochloridfarbe an, bis sie schliesslich fast alle gleichmässig schön rosenrot sind. Diese Ausbleichung trat stets ein, nach welcher Art das *Ph* auch dargestellt worden war. Sie beruht offenbar auf einer Umwandlung des im *Ph* enthaltenen Silbers. Entweder das Silber wurde durch die Luft oxydiert und in Chlorsilber übergeführt, oder das im *Ph* gelöste koll. Silber wurde in kristallisiertes *Ag* umgewandelt. Die Entscheidung, ob Oxydation oder Umwandlung, schien anfangs eng mit der Gasentwicklung zusammenzuhängen, die stets bei der Gelatinierung reinen Kieselsäuresols stattfand. Wurde reines Kieselsäuresol mit Natronlauge zum Gelatinieren gebracht, so entstand in der Gallerte nach vielleicht zweistündigem Stehen eine grosse Anzahl kleiner Gasbläschen, die allmählich zu weniger, aber grössern zusammendestillierten. Das Gas konnte sehr leicht Sauerstoff oder Luft sein, denn das flüssige Sol kann eine grosse Gaslösefähigkeit besitzen, weil die grosse Oberfläche der kolloiden Kieselsäure stark adsorbierend wirkt. Wird diese Oberfläche durch Gelbildung verringert, so wird das adsorbierte Gas entbunden, und auch die Gallerte selbst kann durch ihre stetige Umwandlung noch Gas entwickeln. Kohlensäure, die aus der Natronlauge vielleicht stammte, konnte das Gas nicht sein, denn die Lösung ist nach dem Natronlaugezusatz, wie festgestellt wurde, nicht mehr sauer. Unterstützt wurde diese Auffassung des Ausbleichens als einer Oxydation durch die Beobachtung, dass sämtliche Photochlorid-Kieselgallerten, die offen an der Luft standen, von der Berührungsschicht mit der Luft aus ausbleichen. Um diese Erklärung einwandsfrei zu gestalten, wurden zwei Reagiergläser unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen Photochlorid-Kieselsäuresol halb gefüllt und nun das eine unter Einleitung von Stickstoff, das andere unter Einleiten von Sauerstoff zugeschmolzen. Nach wenigen Tagen zeigte nur das Sauerstoffpräparat die von oben einsetzende Ausbleichung. Zur Erklärung dieser Oxydation muss man bedenken, dass der Silbergehalt im kolloiden Photochloridkorn weit leichter reagiert, als kompaktes metallisches Silber[1]).

[1]) Vgl. Kohlschütter, Z. f. Elektroch. **14**, 52 (1908).

Die Gasblasen, die, wie ausgeführt, in einer Kieselsäuregallerte auftreten, verschwinden nach ca. vierwöchentlichem Stehen an der Luft wieder völlig, und zwar beginnt das Verschwinden ebenfalls von der Berührungszone Luft, Gallerte aus, nach dem Innern der Gallerte langsam fortschreitend. In dieser Diffusion gegen Luft liegt vielleicht auch der Beweis, dass die Gasblasen nicht Luft, sondern fast reiner Sauerstoff sind, denn Luft kann gegen Luft nicht diffundieren. Trotzdem stammt natürlich der Sauerstoff aus der Luft, wie auch bekanntlich Wasser Stickstoff und Sauerstoff nicht in dem Verhältnis, wie sie sich in der Luft befinden, auflöst, sondern weit mehr Sauerstoff löst. — Kieselsäuresol, das von selbst sehr allmählich, ohne Beschleunigung durch Elektrolytzusatz gelatiniert, entbindet keine Gasblasen, wahrscheinlich hat das adsorbierte Gas während der langen Zeit der allmählichen Gelatinierung Zeit zur Diffusion.

§ 13. Apparatur zur Messung der Lichtpotentiale. Nach einigen orientierenden Belichtungsversuchen kam ich zu der Überzeugung, dass es unbedingt nötig sei, um zu vergleichbaren Versuchsresultaten zu gelangen, den Einfluss von Temperaturschwankungen zu beseitigen, durch Anwendung eines Thermostaten. Anfangs wurde ein Thermostat für 25° benutzt, allein Gelatineemulsionen, mit denen zunächst experimentiert wurde, verflüssigten sich bei dieser Temperatur, so dass das *Ph* allmählich sedimentiert. Es wurde deshalb ein Kühlthermostat für 17° eingerichtet. Ein schwarzlackierter Blechkasten $30 \times 30 \times 30$ cm, dessen eine Wand durch eine Spiegelglasplatte *n* ersetzt war, diente als Wasserbehälter (vergl. Fig. 13*a* und *b*). Eine

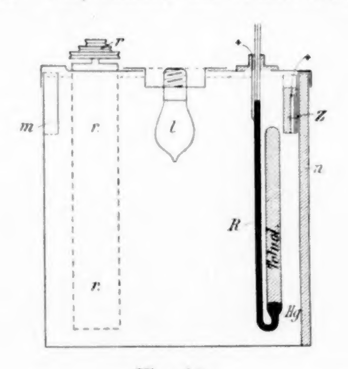


Fig. 13*a*.

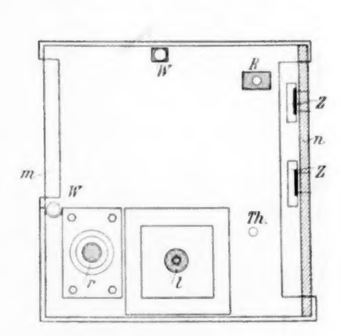


Fig. 13*b*.

lichtdicht eingehängte, mit einem Gemisch von schwarzem Zaponlack und Kollodiumlösung überzogene Glühlampe *l* war die Heizung, während zur Kühlung eine kaltwasserdurchflossene Schlange aus Bleirohr ein-

gelegt wurde W. Die Regulierung wurde von einem elektrisch betriebenen Toluolregulatur R besorgt; ein schnellaufender Schraubenrührer r mischte stets durch. Im übrigen war die Anordnung derjenigen von Titlestad[1]) gleich. Th ist das Thermometer, Z die lichtempfindliche Zelle. Die Regulierung gestattete Schwankungen von höchstens 0,1°. Zur Absorption der Wärmestrahlen, die von der Lichtquelle ausgingen, wurde vor die Zellen ein Wassertrog mit Spiegelglasscheiben geschaltet.

Die Messung der E. K. geschah wie früher.

Als Lichtquellen dienten Nernst- und Uviollampe. — Die Nernstlampe mit drei Glühstiften für 220 Volt hatte etwa eine Lichtstärke von 500 Meterhefnerkerzen, anfangs wurde sie in wechselnder Entfernung, später in konstanter von 45 cm von den Zellen benutzt. Die Uviollampe von Schott und Gen. Jena mit 29 mm Rohrweite für 3,5 Amp. besass eine nur wenig höhere Intensität im sichtbaren Teile und wurde in der Entfernung 46 cm meist benutzt. Um die Belichtungen mit verschiedenen Lichtstärken vornehmen zu können, wurde in den ersten Versuchen die Entfernung der Lichtquelle variiert. Später wurde vorgezogen, bei gleicher Entfernung eine Anzahl Bogen von Seidenpapier vor die Zellen einzuschalten. Titlestad[2]) hatte für dieses Papier eine Durchlässigkeit von 0,8 pro Lage gefunden, woraus sich für die angewendeten Seidenpapierlagen (S) ergibt:

$\log J = n \cdot \log 0{,}8$ (J = Lichtstärke, n Anzahl der Papiere.)

8 S	6 S	4 S	2 S	0 S
0·17	0·26	0·41	0·64	1 J

Wichtig erschien die Belichtung der Pl mit verschiedenen Spektralbezirken. Deren Isolierung wurde durch Einschaltung von Farbfiltern erreicht, Folien von gefärbter Gelatine, die zwischen zwei Glasplatten eingelegt vor die Zellen gebracht wurden. Ich begnügte mich mit einer Auswahl der drei Filter für Rot, Gelb und Blau, die Titlestad[3]) verwendet hatte. Aus dem Spektrum der Nernstlampe wurden durch die Filtration längere oder kürzere Banden isoliert. Tabelle 6 und Fig. 14 geben ein Bild der Lage und Ausdehnung dieser Banden. Obwohl zur Aufnahme des Photogramms eine orthochromatische Platte benutzt wurde, fehlen doch alle längern Wellenlängen als Orange, wodurch ein verkehrter Eindruck entsteht. Zum Vergleich ist auf derselben Platte ein Quecksilberspektrum aufgenommen, dessen Linien bekannt sind. Fig. 14 zeigt deutlich, dass die Nernstlampe ihr Intensi-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 272 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 274 (1910).

[3]) Loc. cit. S. 295 f.

tätsmaximum von Gelb bis Blau besitzt. An blauen und violetten Strahlen ist sie arm, ultraviolette Strahlung fehlt völlig.

Vom Spektrum der Uviollampe lassen sich durch Filtration mit

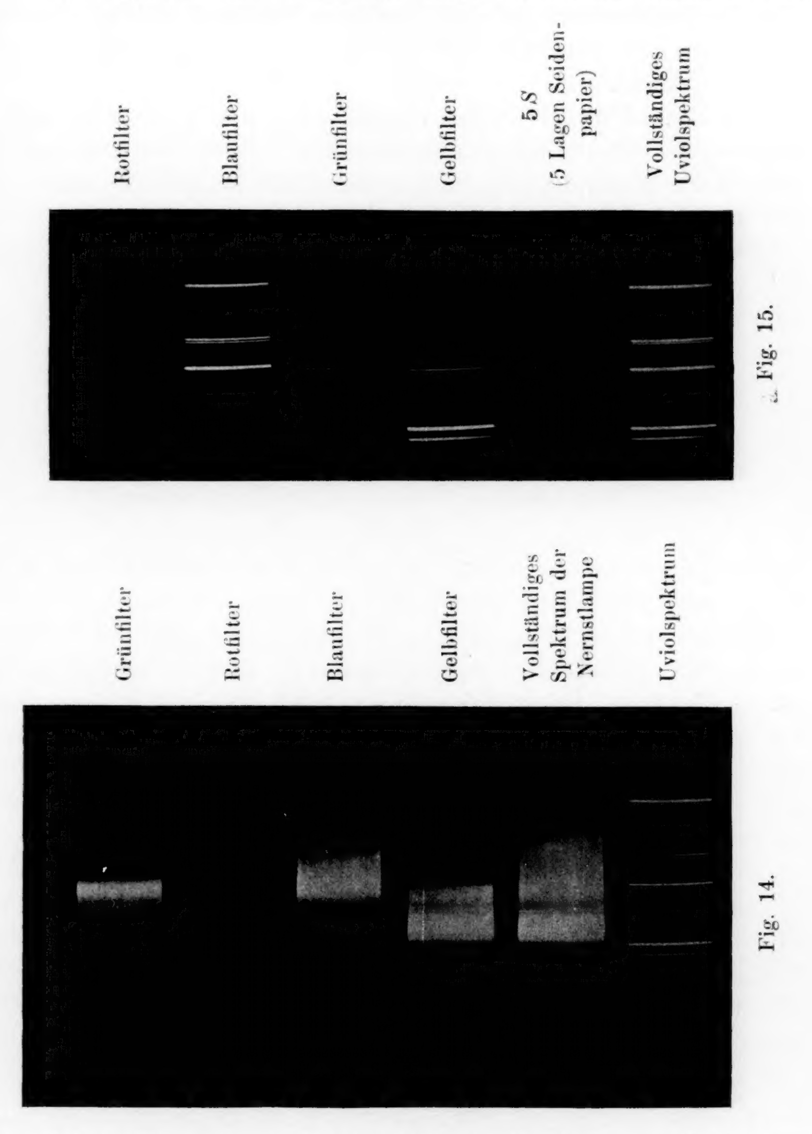


Fig. 15.

Fig. 14.

den Gelatinefiltern einzelne Linien isolieren. Vergl. Fig. 15. So trennen Gelbfilter und Blaufilter die gelbgrünen Strahlen ziemlich scharf von den blauen, violetten und ultravioletten. Leider war durch einfache

Mittel die völlige Isolation der ultravioletten Linie nicht möglich. Die Linie $\lambda = 366$ kommt trotz Verwendung von Glasträgen und Glasplatten sicher noch zur Wirkung, denn die Aufnahmen wurden unter denselben Bedingungen, wie die Photochloridbelichtungen vorgenommen, die ultraviolette Strahlung hatte sogar noch die Glasoptik des Spektroskops durchsetzt.

In Fig. 16 ist die Farbenempfindlichkeit von Chlorsilbergelatineemulsionen wiedergegeben, das Maximum liegt bei der Linie H ($\lambda = 397$); die schwarz eingezeichneten Linien stellen die Hauptstrahlenarten der Uviollampe dar, die gestrichelte Kurve die spektrale Helligkeitsverteilung im Nernstlicht. Da das Chlorsilberempfindlichkeitsmaximum gerade mit

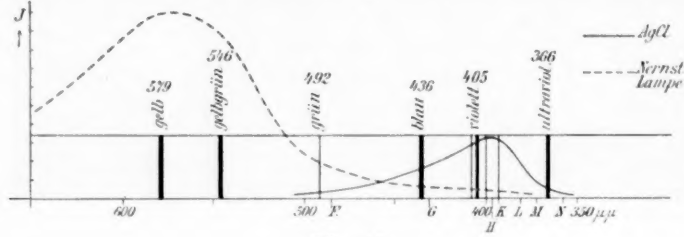


Fig. 16.

den intensiven violetten Linien (408 und 405) zusammenfällt, und auch die intensive blaue Linie noch stark zur Wirkung kommt, ist von der Uviollampe ein weit bedeutenderer photochemischer Effekt zu erwarten als von der Nernstlampe, deren Intensität im Blau schon sehr gering ist. — Allerdings handelt es sich bei den beschriebenen Messungen nicht um reines Chlorsilber, sondern um *Ph*, deren Farbenempfindlichkeit dem Chlorsilber gegenüber verbreitert ist[1]).

Tabelle 6.

Farbe des Filters	Durchlässigkeit	
	Uviollicht	Nernstlicht
Rot	sehr schwach 405 $\mu\mu$	720 — 582 $\mu\mu$
Gelb	579, 546 und schwach 436	ca. 640 — 454
Blau	405, 408, 436 und 366	560 — 423
Grün (Gelb und Blau)	schwach 436	560 — 454

Eine spektrophotometrische Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Gelatinefilter war unnötig, da ihre Absorption mit Ausnahme von Grün gering, die Messung der Farbwirkung auf die *Ph* nur halbquantitativ war, und der Einfluss geringer Lichtstärkeänderungen äusserst klein ist auf das Maximalpotential im Licht vgl. § 15.

[1]) Vgl. Eder, Phot. Korresp. 1909. S. 277 und Jahrb. f. Photogr. 1910. S. 416.

Belichtung der Photochloride.

§ 14. Die zur Belichtung verwendeten Präparate sind mit einer Ziffer und einem davorgesetzten *K* bezeichnet. Ihre Zusammensetzung ist aus Tabelle 7 ersichtlich. Sämtliche *Ph* wurden hergestellt nach § 4 aus Silbersol und Chlorwasser. Die Zusammensetzung ist die „synthetische", d. h. die aus den angewendeten Mengen Silbersol und Chlorwasser berechnete. Da die Präparate sofort nach der Herstellung im Solzustande mit dem Kieselsol versetzt und vergossen werden mussten, so konnte die Analyse eines abgesonderten Teiles nichts weiteres lehren. Leider ist die Ursache des Bleichens als auf einer Oxydation beruhend (§ 12) erst später entdeckt worden, so dass die Angaben in Tabelle 7 um so unkorrekter sind, je älter die bezüglichen Emulsionen sind. *K* 41, 42, 43 werden davon nicht betroffen, weil diese bis kurz vor der Exposition unter Stickstoff aufbewahrt wurden, so dass die Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgeschlossen war.

Tabelle 7. Zusammensetzung der belichteten *Ph*.

Bezeichnung des Präparates	Silbergehalt in Proz.	Bezeichnung des Präparates	Silbergehalt in Proz.
K 21	ca. 10	*K* 38	ca. 35
K 22	2	*K* 39	35
K 30	1	*K* 40	15
K 33	1	*K* 41[1])	60
K 34	7·7	*K* 42[1])	35
K 35	1	*K* 44	35
K 36	7·7	*K* 45	15
K 37	7·7	*K* 46[1])	35

Anfänglich arbeitete ich mit Gelatineemulsionen. Man bekommt aber damit, wie freilich von vornherein zu befürchten war, nur wirre Ergebnisse. Die Zersetzung der Gelatine verdirbt jedes Bild, so dass ich auf die Wiedergabe dieser Versuche verzichte. Bemerkenswert war hier die äusserste Polarisierbarkeit. Schon der zur Aufladung des Elektrometers der Elektrode entzogene Strom verändert deren Potential. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Elektrode durch die chemischen Vorgänge in ihrer Umgebung fortgesetzt depolarisiert wird.

Ich gebe nun im folgenden meine Messungen der Kürze und Übersicht halber nur in Kurven wieder. Die Ordinaten sind Millivolt und geben die gegen die (dunkle) Chlorsilberelektrode unmittelbar gemessenen E. K. Die *Ph*-Elektrode ist die positive, ausgenommen bei rotem Licht. Die Abszissen sind gewöhnlich Minuten. Ziffern an den

[1]) Unter Stickstoff aufbewahrt.

Kurven bedeuten die Ordnungszahl der mit der betreffenden Zelle vorgenommenen Belichtung. Beigeschrieben ist die Nummer des Präparates (vergl. Tab. 7).

Es wäre zweckmässig, mit der Belichtung eines Präparates erst dann zu beginnen, wenn sich das Potential im Dunkelzustand konstant und reproduzierbar eingestellt hat. Darauf musste verzichtet werden, denn die Messung der konstanten Dunkelpotentiale gelingt so nicht zuverlässig und kann nicht abgewartet werden (vergl. § 8). Trotz dieses Mangels bleibt die Schwankung der sich einstellenden Dunkelpotentiale (P_D) stets innerhalb einer bestimmten Grössenordnung, so dass sich aus P_D und den Zusammensetzungen der *Ph* wohl gegenseitige Abhängigkeit erkennen lässt, vergl. z. B. Fig. 19 u. 20.

Wir werden nun der Reihe nach untersuchen: 1. Das Anklingen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, 2. das Abklingen, 3. den Einfluss der Lichtstärke, 4. den der Farbe, 5. den der Temperatur.

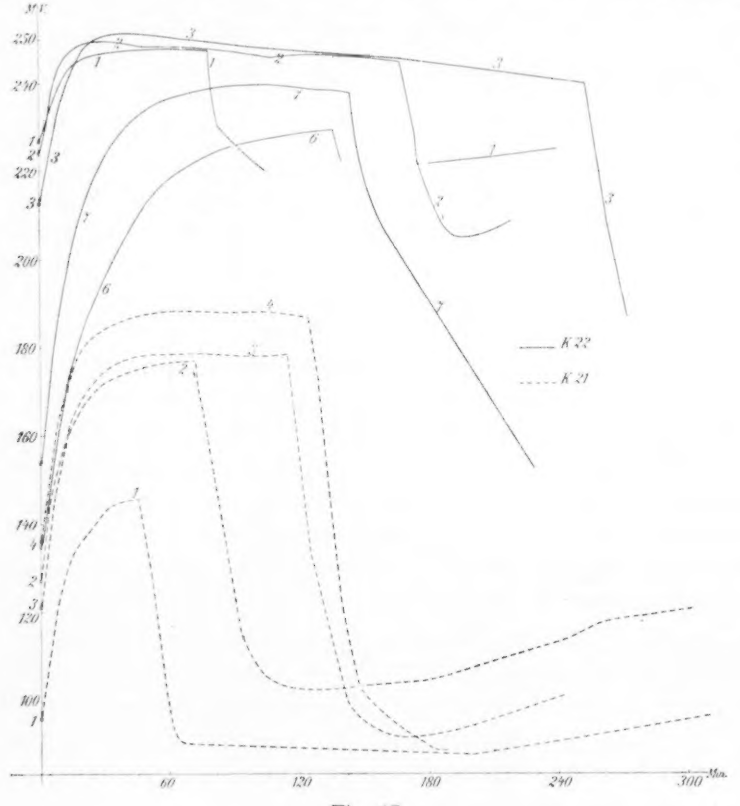


Fig. 17.

§ 15. Das Anklingen. Der stationäre Zustand im Licht — $\pi_{max.}$ — stellte sich bei den ersten Belichtungen eines Präparates nicht in derselben Potentialhöhe ein, wie bei den folgenden Belichtungen, sondern hatte anfänglich eine Tendenz zum Ansteigen. Siehe dazu Fig. 17 u. 18, Kurven 1, 2, 3; 1, 2, 3, 4 u. 1, 2, 4. Es sieht diese Erscheinung aus, als würde durch die wiederholte Belichtung ein anfänglicher Widerstand beseitigt, als würde das *Ph* dem Lichte gegenüber reizbarer. Auch die (weiter unten zu besprechende) Abklingung nimmt an dieser Vermehrung der Beweglichkeit teil, je öfter belichtet wird, desto tiefer liegt das Abklingungsminimum. Siehe Fig. 17, Kurve 21. 2, 3, 4 und Kurve 22. 1, 2, 3, 7. Diese Vergrösserung des totalen Effektes im Lichte ist eine Art Formierung. Es liegt nahe, an einen Vorgang innerhalb des Kornes zu denken und die Formierung aufzufassen als Homogenisierungsprozess in bezug auf die Inhomogenität der Rindenschicht (vgl. § 4). Ich kann aber nicht bestimmt sagen, ob an dem Effekt nicht auch die Ausbleichung (d. h. die Oxydation durch den Luftsauerstoff) mitschuldig ist.

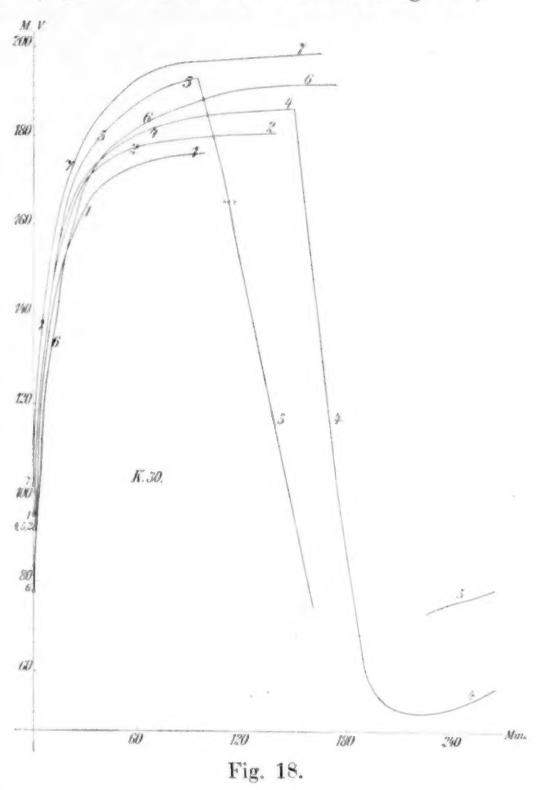


Fig. 18.

Das Lichtpotential $\pi_{max.}$ scheint auch davon abzuhängen, von welchem P_D bei der betreffenden Belichtung man ausgegangen ist; nicht in dem Sinne, dass sich ein gewisser Lichteffekt additiv über das Dunkelpotential lagert; immerhin wird bei ausnahmsweise tiefliegenden P_D nicht dasselbe $\pi_{max.}$ erreicht, wie in voraufgegangenen oder folgenden Belichtungen. Fig. 17, Kurve 22. 3, 6 u. 7 und Fig. 18, Kurve 30. 5, 6 u. 7 gibt hierfür Beispiele.

Zeigt die Erscheinung der Formierung und die Abhängigkeit $\pi_{max.}$

von P_D nicht jeder Belichtungsversuch, so tritt dagegen stets die „Ermüdung“ auf. Hat sich das stationäre Potential im Licht kürzere oder längere Zeit gehalten, so findet bei dauernder Belichtung eine Abnahme des Potentials im Licht statt. Nicht alle aufgenommenen Kurven weisen diese Ermüdung auf, weil die Belichtung meistens abgebrochen wurde, wenn sich $\pi_{max.}$ eingestellt hatte. Die Ermüdung scheint, wenn sie eingesetzt hat, ziemlich regelmässig fortzuschreiten. Leider wurde es

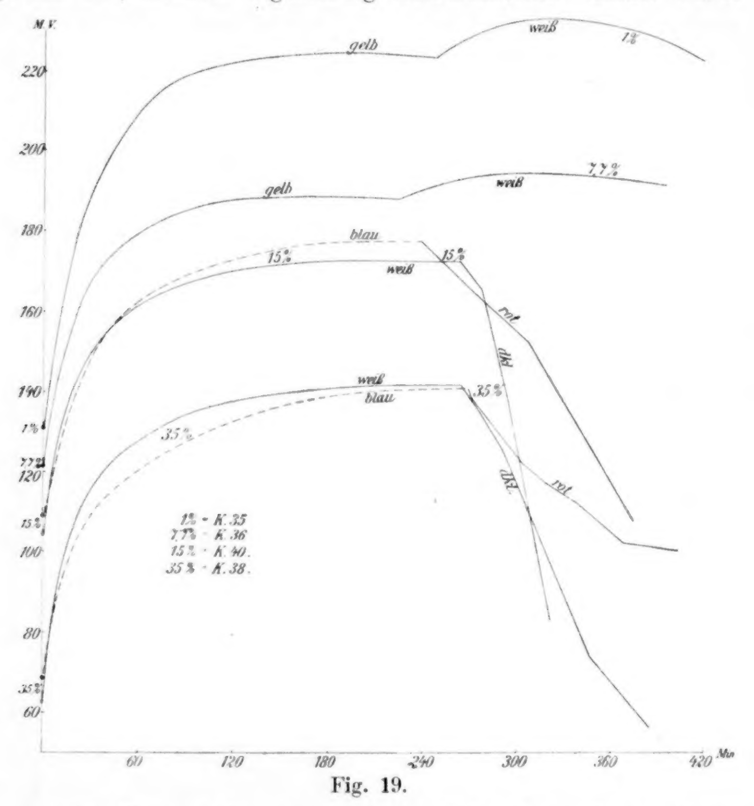


Fig. 19.

versäumt, die Kurve weiter zu verfolgen. Siehe hierzu Fig. 17, Kurve 22 u. 21 und besonders Fig. 19, 1% weiss und 7,7% weiss. Über eine Abhängigkeit der Ermüdung von der Zusammensetzung des *Ph* lässt sich nichts aussagen, doch scheint sie früher und stärker einzutreten bei Lichtpotentialen, die sich besonders rasch einstellen auf ihr $\pi_{max.}$

Was das Verhältnis zwischen stationärem Lichtpotential und Zusammensetzung betrifft, so geht aus den aufgenommenen Kurven deutlich hervor, dass $\pi_{max.}$ mit zunehmendem Silbergehalt der *Ph* bedeutend abnimmt. Siehe dazu Fig. 19 u. 20. Die empfindlichsten *Ph* — von 0%

bis 1% *Ag* meist rosenrot oder blauviolett — zeigen bei der grössten verwendeten Lichtstärke (Nernstlampe in 45 cm Entfernung = ca. 1000 M. Hefnerkerzen) einen Potentialhub über ihr P_D von ca. + 100 M.V.; d. h. sie sind um ca. + 200 bis 250 M.V. positiver als die Bezugselektrode $\left(Ag_{\text{krist.}}|AgCl + \frac{KCl}{10}\right)$. Dieser Wert sinkt für *Ph* mit 7,7% *Ag* auf etwa 70 M.V.; für 15% auf etwa 60 M.V.; für 35% auf 30 M.V. (siehe Fig. 20, Kurve 42), für 60% 5 M.V. Das 35%ige *Ph* Kurve 38 (Fig. 19) fällt heraus, es gibt einen Potentialhub von 70 M.V. Wahrscheinlich stört hier die damals noch nicht ausgeschaltete Ausbleichung. Überhaupt sind alle hier anzustellenden Vergleiche nur halbquantitativer Natur wegen des Einflusses der Vorgeschichte und des innerhalb gewisser Grenzen individuellen Verhaltens verschiedener Exemplare gleich zusammengesetzter Zellen. Kurve 41, 42 und 46 waren durch Aufbewahrung unter Stickstoff vor Ausbleichung geschützt. Der Unterschied zwischen Kurve 42 und Kurve 46 steht damit im Zusammenhang, dass Kurve 46 nicht im Solzustand war, sondern in der Gallerte ausflockte. Auch reines Silbersol scheint noch etwas lichtempfindlich zu sein, und zwar positiver zu werden; doch habe ich dies nicht weiter verfolgt. Hier mag hinzugefügt werden, dass im blinden Versuch: Platindrahtnetz in Kieselgallerte mit Kaliumchlorid als Elektrolyt, keine Spur von Lichteinwirkung erhalten wird.

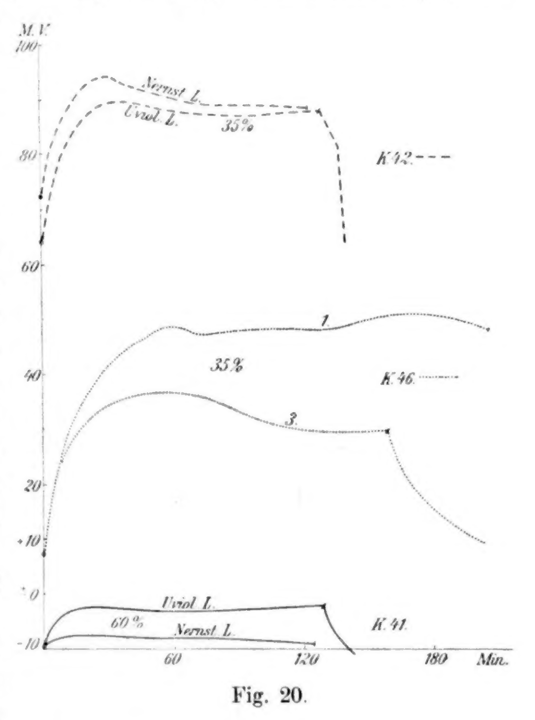


Fig. 20.

Wenn wir die Anklingung als eine Lichtsaugung des lichtempfindlichen Stoffes ansehen dürfen, so entspricht $\pi_{\text{max.}}$ einem stationären Zustand, in dem sich Lichtsaugung und die Dissipation der eingestrahlten Energie das Gleichgewicht halten.

Für den Vorgang der Ermüdung lässt sich eine Erklärung finden auf Grund der Theorie der Farbenanpassung von O. Wiener[1]). Nachdem das belichtete Photochlorid sich der Farbe des Lichts angepasst hat, wird das Licht nicht mehr absorbiert, es bildet keinen Reiz mehr für das angepasste *Ph.* Dadurch kann das Potential des belichteten Systems auch im Lichte sinken.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also, dass sehr wahrscheinlich alle Photochloride lichtempfindlich sind, wenn auch im verschiedenen Grade, und es tritt stets ein potentialerhöhender photochemischer Effekt auf.

§ 16. Das Abklingen. Das Abklingen des Lichtpotentials entspricht jedenfalls zunächst dem Vorgang:

$$Ph_{\text{Licht}} \rightarrow Ph_{\text{dunkel}} + q$$

(q ist der Energieunterschied zwischen der belichteten und unbelichteten Form). Diese auf den ersten Blick einfach aussehende Umwandlung gibt zu erwarten, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung im Sinne der Reaktionskinetik handelt. Goldmann[2]) glaubte, dies auch aus seinen Messungen an Farbstoffzellen entnehmen zu können, Titlestad[3]) jedoch hat im Falle der Uransalze festgestellt, dass die Abklingkurven weit komplizierter sind. Das Gleiche gilt von Photochlorid. Einzelne Kurven verlaufen wohl angenähert nach den einfachen Voraussetzungen, (z. B. Fig. 17, Kurve 22. 1; Fig. 21, Kurve 39), eine andere Gruppe steigt sehr steil abwärts, und wieder andere zeigen gegen Ende fast einen Knick.

Eine wichtigste Erscheinung, die mit der Eigenart der *Ph* zusammenhängt, ist bei der Abklingung die Negativierung. Alle formierten *Ph* zeigen Abklingungskurven, die sich nicht allmählich an die Abszisse ihres Dunkelpotentials anschmiegen, sondern sie fallen unter das zu erwartende P_D hinaus, gehen durch ein Minimum — $\pi_{\text{min.}}$ — und kehren dann langsam zum Dunkelwert zurück. Es ist wahrscheinlich, dass die Negativierung stets auftritt; doch lässt sie sich, da die wahre Zusammensetzung der *Ph* und ihre Dunkelpotentiale nicht genau bekannt sind, nur dann erkennen, wenn sie auffallend gross ist, z. B. Fig. 21. 1% u. 7%. Der Rückgang von dem $\pi_{\text{min.}}$ zu dem (stationären) konstanten Dunkelpotentialwert erfolgt sehr langsam. Aus Rücksicht auf die Zeit war es mir daher häufig nicht möglich, die vollkommene

[1]) Ann. d. Phys. (3) **55, 225** (1895); vgl. auch Baur, l. c. 623.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **27, 449** (1908).

[3]) l. c.

Abklingung abzuwarten und folgende Belichtungen immer bei dem konstanten P_D des vollkommen ausgeruhten *Ph* beginnen. Oft genügten 12 Stunden nach dem Abdunkeln noch nicht, dieses konstante Dunkelpotential zu erreichen.

Die Abklingung unterliegt deutlich auch der Erscheinung der Formierung (z. B. Fig. 17, Kurve 21 u. 22) derart, dass der Potentialabfall

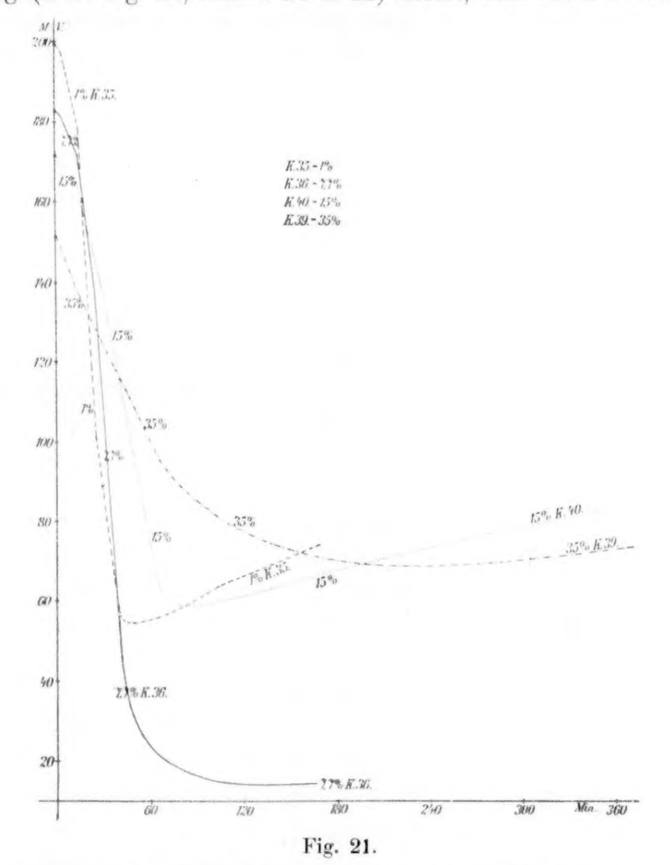


Fig. 21.

zwischen $\pi_{max.}$ im Licht und dem Minimum des Abklingens — $\pi_{min.}$ — mit wachsender Belichtungszahl zunimmt. Die Formierung der Abklingung beweist auch deutlich, dass die Formierung insgesamt nicht restlos erklärt werden kann mit dem Vorgang des Ausbleichens, denn ein solcher müsste $\pi_{min.}$ positivieren und nicht herabdrücken.

Die Geschwindigkeit der Abklingung steht mit der Zusammensetzung der *Ph* derart in Zusammenhang, dass je weiter der Silbergehalt ansteigt, desto kleiner die Abklingungsgeschwindigkeit wird. Hierzu

Fig. 21. Zu einem zahlenmässigen Vergleich dieser Abhängigkeit reicht freilich das Material nicht hin.

Eine weitere, sehr merkwürdige Eigentümlichkeit besteht in dem Auftreten einer sehr deutlichen und erheblichen anfänglichen Verzögerung der Abklingung. Sie wurde nicht immer beobachtet, doch in den allermeisten Fällen (vgl. 21 und 19). Die Kurven erscheinen in ihrem ersten Teil konkav gegen die Abszisse, um erst nach einigen Minuten umzuschwenken. Der Deutlichkeit halber sind in den Figuren die Verzögerungen immer eckig wiedergegeben. Die Abklingung wird während dieser Zeit ohne Zweifel aufgehalten, es handelt sich offenbar um eine Nachwirkung der voraufgegangenen Belichtung, die verhältnismässig früh erlischt, noch bevor das System seinen ganzen Lichtinhalt verloren hat.

§ 17. Einfluss der Lichtintensität. Die Beziehung zwischen dem Betrag der Potentialänderung und der Lichtintensität fanden Goldmann[1]) und gleichzeitig Baur[2]) als eine logarithmische. Wenn auch die von mir aufgenommenen Kurven wegen ihrer Unregelmässigkeiten dies Gesetz nicht exakt beweisen können, so lassen sie im grossen und ganzen doch denselben Zusammenhang erkennen, schliessen auf jeden Fall die ältere Vermutung der Proportionalität von Lichtstärke und Potential aus.

Zur Entscheidung des Zusammenhanges von $\pi_{max.}$ und Lichtintensität J wurden die *Ph* mit steigender Lichtstärke belichtet und die Potentialzunahme nach Einstellung des stationären Zustandes für die Lichtschwächung durch zwei Lagen Seidenpapier bestimmt. Genaue Reproduzierbarkeit der absoluten Potentialwerte war natürlich nicht zu erwarten, der Einfluss der Formierung und des Dunkelpotentials, von dem aus belichtet wurde, verschoben $\pi_{max.}$ stets ein wenig, auch kam für die Feststellung der Unterschiede erschwerend hinzu, dass bei den lang andauernden Belichtungen die Ermüdung verschleiernd wirkte.

Tabelle 8.

Präparat	Belichtung Nr.	8—6 *S*	6—4 *S*	4—2 *S*	2—0 *S*	Mittel
K. 36	9	9	4,5			6,7
„	10			6	6	6,0
„	11				6	6,0
K. 35	9	10	6,5			8,2
„	10			6	4,5	5,2
„	11				5	5,0
K. 33	—		13	9	9	10,3

[1]) l. c. [2]) l. c. siehe 694.

Tabelle 8 zeigt (aus Fig. 22 zusammengestellt), dass die Potentialerhöhung bei einer Lichtstärkevergrösserung um das Eineinhalbfache (= 2 S) im Durchschnitt 5 bis 10 Millivolt beträgt, während der totale Potentialhub im Lichte etwa 100 Millivolt ist. Das geometrische Anwachsen der Lichtintensität hat ein arithmetisches Steigen des π_m zur Folge.

Dass die Geschwindigkeit des Anklingens mit der Lichtstärke und somit indirekt mit dem $\Pi_{\text{max.}}$ zusammenhängt, zeigt Fig. 23. Die Anfänge

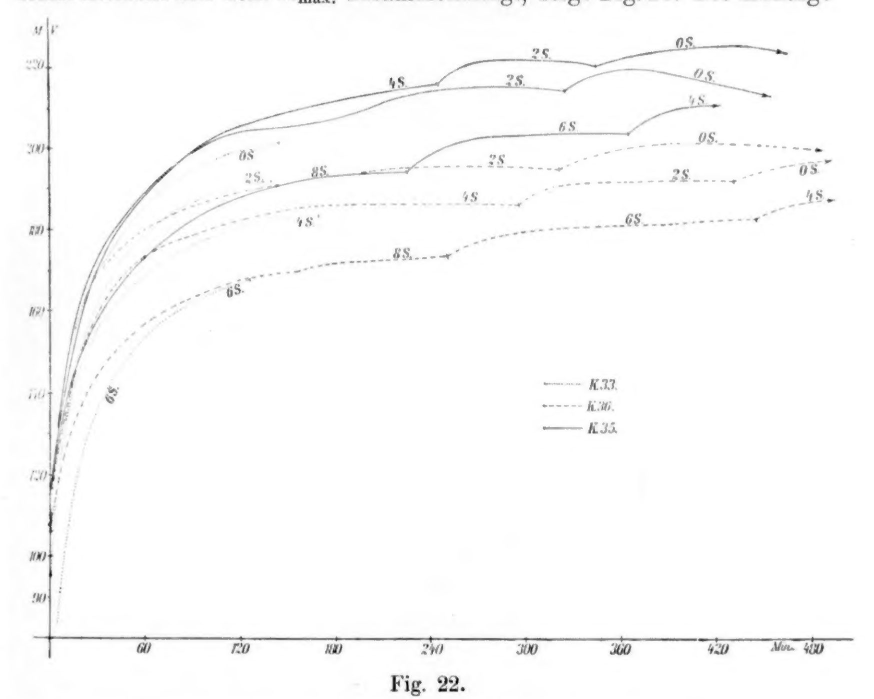


Fig. 22.

der Belichtungen sind in Fig. 23 in einem geeigneten Massstab aus Fig. 22 übertragen. Einen quantitativen Schluss darauf zu gründen, scheint nicht angängig zu sein.

Alle bisherigen Messungen bezogen sich auf Belichtungen mit der Nernstlampe. Mit Tageslicht wurden nur kurze Versuche zum Vergleich angestellt. Das Arbeiten mit Tageslicht, zerstreutem Himmelslicht, hat ausser seiner Veränderlichkeit den Nachteil, dass die Zellen durch die ausserordentliche Wirksamkeit desselben bald verdorben werden. Wahrscheinlich entstehen durch das Entweichen von Chlor irreversible Veränderungen. Fig. 25 stellt einen solchen Versuch dar. Der Effekt, der bei demselben Präparat im Nernstlicht etwa + 70 Millivolt betrug,

stieg im Tageslicht bei bedecktem Himmel auf ca. + 220 Millivolt ($\pi_{max.} = + 0{\cdot}34$ Volt), d. h. etwa das Dreifache, entsprechend einer ungefähr 450fachen Lichtstärke, wenn wir den oben bestimmten Gradienten zugrunde legen dürfen, was aber natürlich wegen der ganz andern spektralen Zusammensetzung des Tageslichts nicht völlig korrekt ist. Je intensiver und häufiger aber die *Ph*-Präparate belichtet werden, desto träger in ihren Ausschlägen scheinen sie zu werden. Häufig mit Taglicht belichtete Zellen klingen sehr langsam ab, zeigen auch kaum

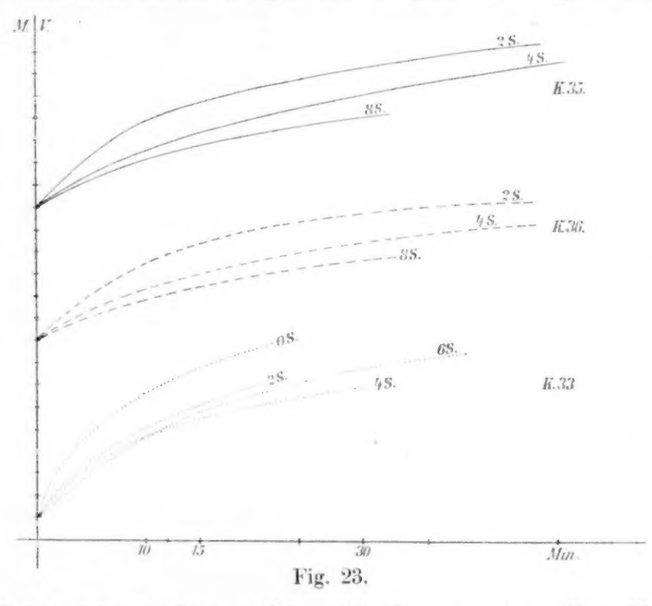


Fig. 23.

mehr Negativierung, doch stellen sich die $\pi_{max.}$ im selben Masse ein wie vorher.

Die Ergebnisse der Versuche mit Uviollicht stehen denen bei Tageslicht in ihrer Grösse sehr nahe. Es wurden bei einer Lampenentfernung von 46 cm Effekte bis zu $^1/_2$ Volt beobachtet. Die geschilderten Erscheinungen im Nernstlicht treten bei dem Quecksilberlicht ganz ebenso auf, nur ist der Effekt bedeutender. So zeigt Fig. 24, Kurve 34, sehr schön die Formierung, Kurve 35 die Ermüdung. Auch in diesem stark wirksamen Licht werden die Zellen allmählich träge, was sich an der Verlangsamung der Abklingungsgeschwindigkeit zeigt. Wahrcheinlich steht dieselbe in Beziehung zur Tiefenwirkung des Lichts. Wenn das Chlorsilber in der ganzen Tiefe der Schicht Dissociation erfährt, so ist es denkbar, dass dann die Rückkehr der Elektrode zum Dunkelzustand durch Chlordiffusion Verlangsamung erfährt. Die Er-

scheinung ist übrigens vorübergehend; die Trägheit verschwindet nach einer Zeit der Ruhe oder schwächern Belichtung.

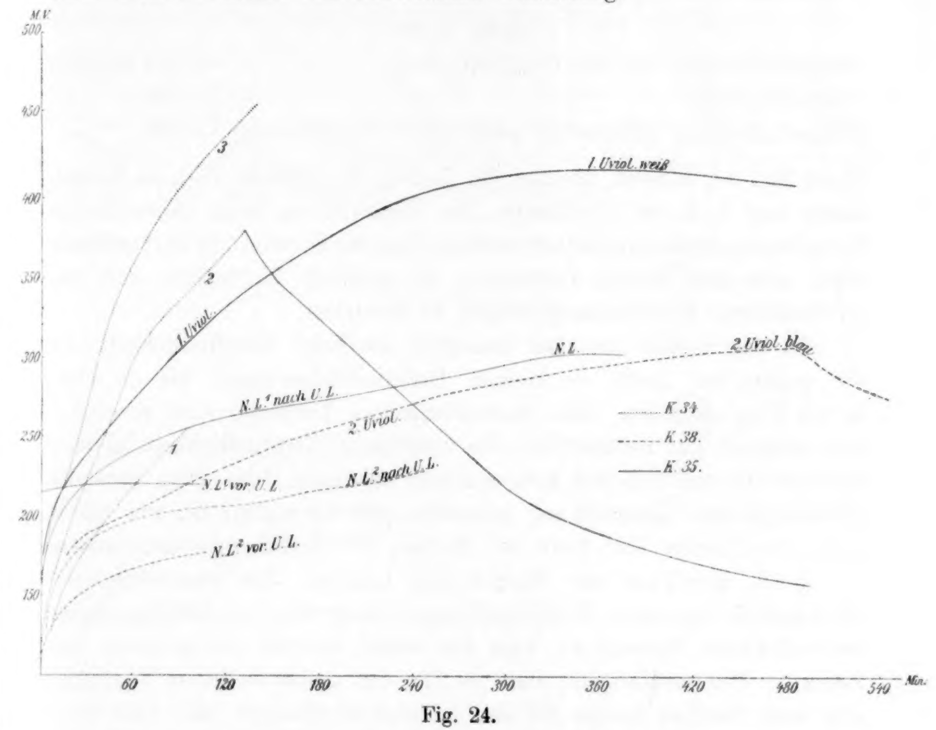


Fig. 24.

Besonderes Interesse verdient noch die Nachwirkung, die die *Ph*-Präparate nach diesen intensiven Belichtungen zeigen. Das *Ph* wird

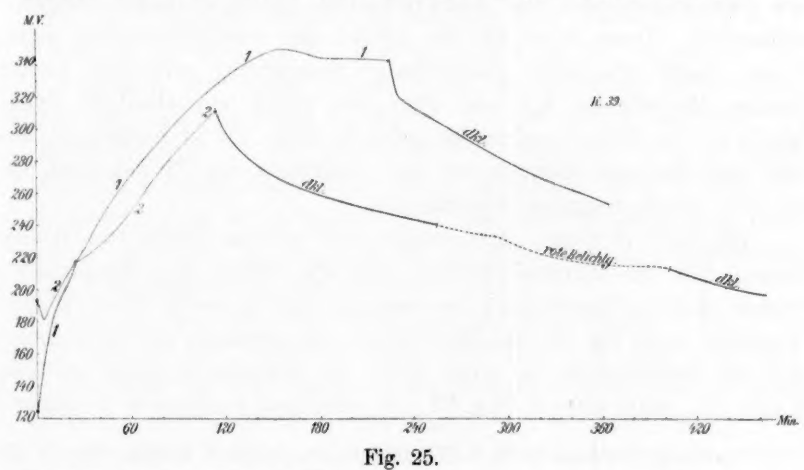


Fig. 25.

durch eine voraufgehende Uviol- oder Tageslichtbelichtung auch für Nernstlicht viel empfindlicher. Z. B. erhält man folgende $\pi_{max.}$:

Zelle K. 35.

Nernstbelichtung vor der Uviolbelichtung	+ 220 Millivolt
Uviolbelichtung	+ 420 „
Nernstbelichtung unmittelbar nach der Uviolbelichtung	+ 300 „

Siehe Fig. 24, Kurven 35 und 38. In Fig. 24 bedeutet N.-L. = Nernstlampe und U.-L. = Uviollampe. Die Nachwirkung kann kaum als ein Formierungsprozess angesehen werden, denn die Formierung hört meistens etwa nach der fünften Belichtung mit gleicher Lichtstärke auf, bemerkenswerte Potentialsteigerungen zu bewirken.

Es ergibt sich aus dem Gesagten die hohe Empfindlichkeit der *Ph* gegen das Licht, es können Potentialsteigerungen bis zu etwa + 0·5 Volt eintreten. Die photochemischen Vorgänge sind reversibel und ziemlich gut reduzierbar. Die spezifische Empfindlichkeit ist aber schwankend und von der Vorgeschichte abhängig. Dies zeigt, dass der Chemismus der Lichtwirkung jedenfalls sehr verwickelt ist, wie das ja auch nicht anders sein kann bei Stoffen, die Farbenanpassung zeigen.

§ 18. Einfluss der Farbe des Lichts. Die photochemische Wirksamkeit einzelner Strahlengattungen hängt von der Lichtabsorption des belichteten Körpers ab. Vom *Ph* wissen wir aus Becquerels und Zenkers Untersuchungen, dass es für das ganze sichtbare Spektrum und noch darüber hinaus für das Infrarot empfindlich ist. Also muss es auch allenthalben absorbieren. Für rosenrotes *Ph* hat kürzlich Eder[1]) die spektrale Verteilung der photographischen Empfindlichkeit, gemessen am Schwärzungsgrad des entwickelten photographischen Negativs, untersucht. Diese kann als ein Abbild der Absorptionskurve gelten. Eder findet eine sehr gleichmässige Schwärzung mit zwei breiten, flachen Maxima im Rot und Blau, die durch ein ebenfalls flaches Minimum im Grün voneinander getrennt sind. Es ist interessant, dass das Bild, das man dadurch von der Absorption des *Ph* bekommt, sich bei den Lichtpotentialen widerspiegelt.

Ich habe versucht, festzustellen: auf welches Gebiet von Wellenlängen fällt die Maximalwirkung, und wie reihen sich die einzelnen Farben in dieser Beziehung untereinander? Eine Auswahl der wichtigsten Versuche stellt Fig. 26 dar. Handelt es sich zunächst um Belichtungen mit der Nernstlampe, so weist Grün den geringsten Effekt auf (Fall Kurve 36, gestrichelte Kurve, ist eine vereinzelt dastehende Ausnahme).

---

[1]) Photogr. Korresp. 1909, S. 277, und Eders Jahrb. f. Photog. 1910, S. 416.

$\pi^{\text{grün}}_{\text{max.}}$ bleibt stets um ca. 20 Millivolt hinter $\pi^{\text{weiss}}_{\text{max.}}$ zurück. (Entsprachen 2 S. etwa 10 Millivolt, so kommt dieser Effekt im Grün einer Lichtschwächung um etwa 60% gleich.) Die Einreihung von Blau und Gelb muss für die Nernstlampe und die Uviollampe getrennt behandelt werden. Bei Kurve 35 und 37 (auf Fig. 26) im Nernstlicht bleibt die Blauwirkung stets hinter Gelb zurück, und dieses nähert sich sehr dem Weisseffekt. Auf Fig. 19 liefert mit Kurve 35, 36 der Übergang von Gelb zu Weiss noch merkliche Potentialerhöhung.

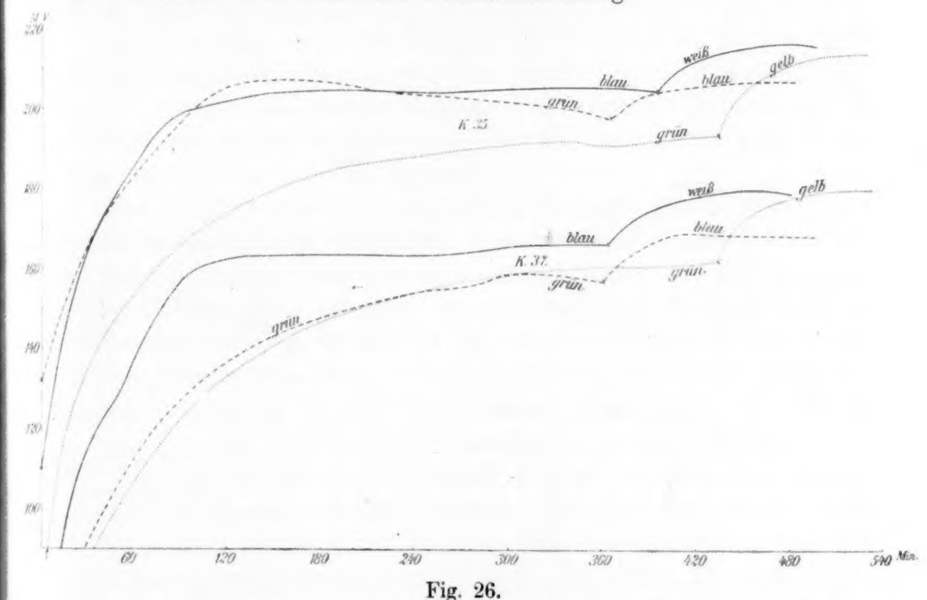


Fig. 26.

Mit der Uviollampe bekommen wir folgendes: Nachdem in Fig. 27 bei Kurve 38 das Gelbpotential sich fast schon auf den stationären Zustand eingestellt hat, ergibt Übergang zur Blaubelichtung bedeutenden Anstieg. $\pi^{\text{blau}}_{\text{max.}}$ gibt ungefähr die Kurve „2 blau“ wieder, und $\pi^{\text{weiss}}_{\text{max.}}$ ist für dieses Präparat auf ca. 400 Millivolt zu schätzen. Danach bleibt also die Gelbwirkung hinter Blau zurück. Präparat Kurve 33 (Fig. 27; zu der gestrichelten Kurve gehört die gestrichelte Ordinate) zeigt beim Übergang von Weiss zu Blau den fast augenblicklichen, erschreckend grossen Potentialfall von über 150 Millivolt.

Wir haben also bei der Nernstlampe die Reihenfolge: Grün, Blau, Gelb, Weiss; bei der Uviollampe: Grün, Gelb Blau und dann in grossem Abstande Weiss. Die Reihenfolgen widersprechen sich insofern nicht, als die Zusammensetzung des durch die schlechtweg als „Blau“, „Gelb“ usw. bezeichneten Filter hindurchgegangenen Lichtes qualitativ und quantitativ

ungleich ist, wozu man sich der in Figg. 14, 15, 16 wiedergegebenen Spektren erinnern möge. In der Nernstlampe ist Gelb viel stärker enthalten als Blau, wogegen in der Uviollampe nicht nur eine sehr starke blaue Linie, sondern bei der Beschaffenheit des verwendeten Blaufilters, zugleich auch noch die violetten und die Ultralinie zur Wirkung gelangen. Da im Nernstlicht der Blau- dem Gelbeffekt sehr ähnlich ist, so kann man sagen, dass, auf gleiche Intensität bezogen, das *Ph* bedeutend blauempfindlicher ist als gelbempfindlich. So zeigt es die Uviollampe,

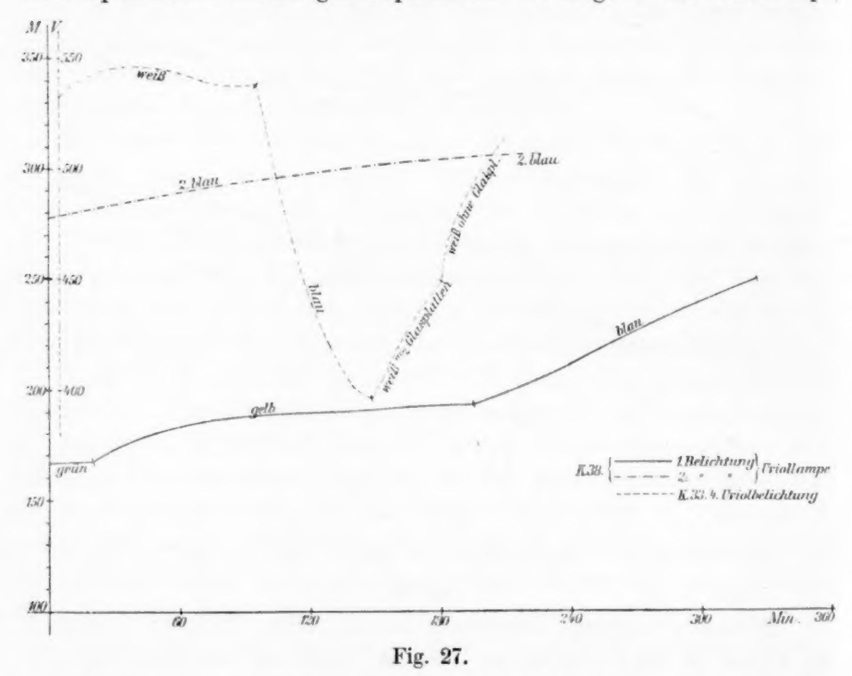


Fig. 27.

bei der die gelben Strahlen und die Gruppe der blauen und violetten Strahlen in ihrer Intensität, wenn nicht gleich, so doch ähnlich sind. Lassen wir nun zu der an und für sich schon starken Gelbwirkung der Uviollampe noch die bedeutende Blauwirkung sich hinzugesellen, d. h. verwenden wir das ungeteilte Licht der Uviollampe, so werden wir durch Summation einen viel stärkern Potentialhub bekommen als für die Teile. Die Lichtinhalte, die von verschiedenen Strahlengattungen herrühren, und deren freie Energien, die wir in der Photo-Voltakette messen, addieren sich eben. Von diesem Prinzip hat auch Titlestad[1]) in seinem Fall unbedenklich Gebrauch gemacht. Ohne weiteres gilt es

[1]) Loc. cit. Abschnitt 13: Das wirksame Licht.

aber nur dann, wenn ein und derselbe Stoff absorbiert[1]). Sobald sich die Absorption auf mehrere Stoffe verteilt, die in antagonistischer Beziehung stehen, können sich bei mehrfarbigem Licht Positivierung und und Negativierung überlagern. Nun kommt bei den *Ph* tatsächlich eine negativierende Wirkung vor; sie geht (siehe weiter unten) zwar nicht allein, aber vorwiegend von den roten Strahlen aus, macht also im Nernstlicht mehr als im Uviollicht. So erklärt es sich, dass im Nernstlicht zwischen „Weiss" und „Blau" ein geringerer Unterschied besteht als im Uviollicht.

Reiner würden wohl die Versuche der Fig. 26 und 27 sein, wenn vom P_D ausgehend, die $\pi_{\text{max.}}$ für die verschiedenen Strahlengattungen ermittelt würden. Bei den unmittelbar sich folgenden Belichtungen in verschiedenen Farben durchkreuzen sich die Reize; doch mag es zur ersten Orientierung auch so genügen.

Die Wirkung roter Strahlung auf *Ph* zeigte sich in allen Fällen gerade entgegengesetzt derjenigen kürzerer Wellenlängen. Belichtung mit Rot führt nach einem schnell vorübergehenden und sehr geringen positiven Potentialhub zu einer Negativierung; das Potential sinkt im Lichte stetig, gelangt schliesslich zu einem stationären Minimum, das nur bei längerer Belichtung verlassen wird, um von einem schwachen Steigen abgelöst zu werden. Diese letztere Erscheinung ist natürlich ein Analogon der Ermüdung. Die anfänglich geringe Erhebung (siehe Fig. 28) muss einem antagonistischen Prozess zugeschrieben werden, der dem Hauptprozess im Rot voraneilt. Das Minimum des Potentials im Rot scheint abhängig zu sein von dem Dunkelpotential, von dem zur Belichtung ausgegangen wird. (Vgl Fig. 28, Kurve 33, 1., 2., 3. Belichtung.) Die Reaktionen, die starken Unregelmässigkeiten ausgesetzt sind, scheinen in der Anklingungsgeschwindigkeit der Negativierung eine Beziehung zur Zusammensetzung der *Ph* zu zeigen, die Geschwindigkeit fällt mit steigendem Silbergehalt der *Ph*, z. B. Fig. 28, Kurve 33, 2; Kurve 34, 2 und Kurve 35, 5 und Kurve 36, 5; auch Fig. 19 „rot" bei Kurve 40 und 38. Es kann in einigen Fällen zweifelhaft sein, ob das $\pi^{\text{rot}}_{\text{min.}}$ negativer ist als das vermutliche P_D des Präparats, bei etlichen Messungen kann aber kein Zweifel über diese Frage sein;

[1]) Amerkung: Selbst in diesem Fall ist eine Abschwächung des durch eine Lichtart erreichten Lichtinhalts durch eine zweite Lichtart möglich, nämlich dann, wenn diese zwar absorbiert wird, aber nicht gespeichert. Sie kann dann auf den von der ersten Lichtart erzeugten Lichtinhalt dissipierend wirken wie eine Temperaturerhöhung. Um eine solche Wirkung handelt es sich bei Lenard und Klatt [Ann. d. Physik [4] **15**, 633 (1904)] in der Phosphoreszenzaufhebung durch rotes Licht. Baur.

$\pi_{\text{min.}}^{\text{rot}}$ von Kurve 33 1°/₀ und Kurve 36 7·7°/₀ mit + 70, bzw. + 10 Millivolt ist sicher negativer als die zugehörigen P_D, die bei + 150, bzw. + 80 Millivolt liegen müssen. Auch steigen die Potentiale wieder nach dem Verdunkeln. Die negativierende Wirkung ist bei den Präparaten mit 7·7°/₀ stärker, als bei dem Präparat mit 1°/₀, was sehr bemerkenswert ist und andeutet, dass die negativierende Wirkung eine Funktion des Silbergehaltes ist, wie die positivierende eine Funktion des Chlorsilbergehaltes. Dass die Negativierung bei dem ausgeflockten Präparat Kurve 46 ausgeblieben ist (vgl. Fig. 28), dürfte kein Einwand sein.

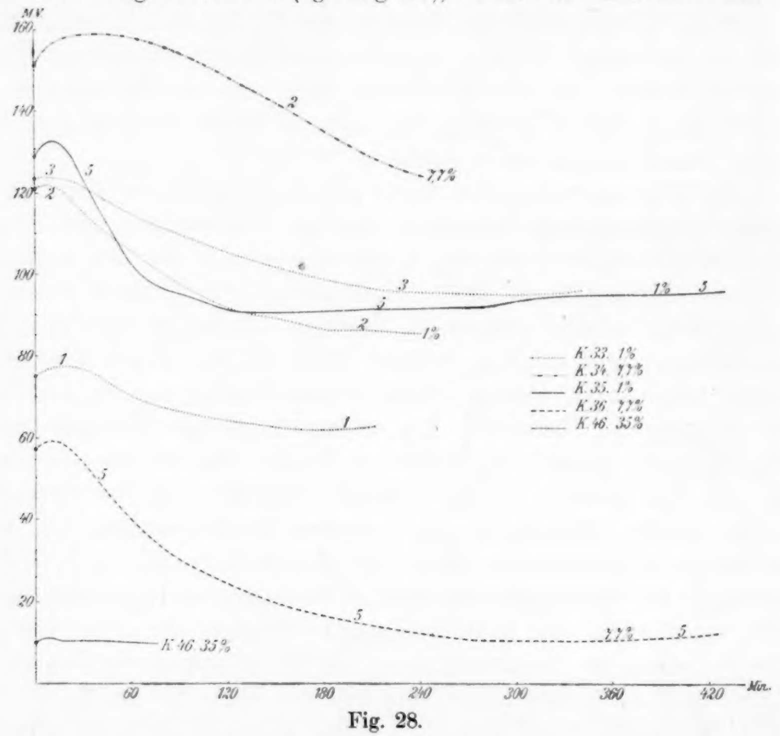


Fig. 28.

Lenard und Klatt[1]) in ihren Untersuchungen über Leuchtsteine fanden, dass der Lichtinhalt der Steine schneller bei Rotbeleuchtung abklingt als im Dunkeln. Die Übertragung dieses Versuches auf die *Ph*, denen gegenüber das Rot ebenfalls eine Ausnahmestellung einnimmt, führte zu keinem ähnlichen Resultat. Rotbelichtung verändert die Abklingungsgeschwindigkeit nicht wesentlich (vgl. Fig. 25), verringert sie höchstens. (Siehe Fig. 19 den Vergleich der Abklingung im Dunkeln und im Rot.)

[1]) Ann. d. Physik [4] **15**, **225**, **425**, **633** (**1904**).

Werden die *Ph* häufig und längere Zeit dem weissen Nernstlicht ausgesetzt, so verschwindet ihre Eigenfarbe, und sie werden weissgrau. Dieser Zustand kann wieder aufgehoben werden durch längere Belichtung mit der Quecksilberlampe, sie bekommen dann einen bräunlichen Ton. Im weissen Tageslicht tritt bald Graufärbung auf. Die Umwandlung ist entschieden auf Farbenanpassung zurückzuführen: Die *Ph* nähern sich der Farbe des einfallenden Lichts. — Der Unterschied der Farbe zwischen den *Ph*, die synthetisch aus Silbersol und Chlorwasser, und denen, die durch Lichtzersetzung hergestellt werden, bei gleichem Prozentgehalt an Silber beruht ebenfalls auf Farbenanpassung. Die im weissen Licht entstehenden *Ph* nehmen sofort die Resonanzfarbe Grau an und werden erst durch weitergehende Zersetzung über Graulila, Grauviolett. Das „synthetische“ *Ph*, im Dunkeln entstehend, besitzt die tiefen, satten Farben Purpurbraun und Violett, die sozusagen dem natürlichen Gleichgewicht der verschiedenfarbigen Modifikationen der *Ph* entspricht. Beide Präparate können bei identischer Zusammensetzung auch energetisch durchaus gleichwertig sein.

§ 19. Einfluss der Temperatur. Einige Belichtungsversuche bei

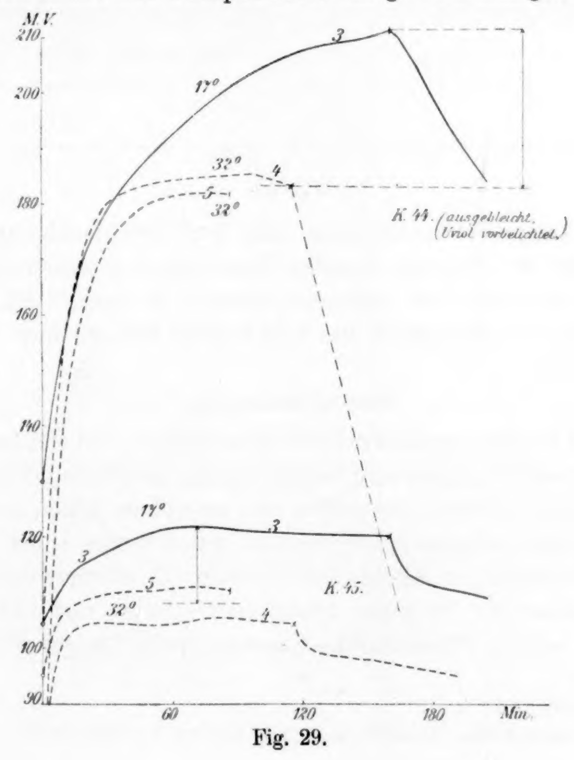


Fig. 29.

32° ergaben den Temperaturkoeffizienten der Lichtwirkung. Die Messungen bei 17 und 32° wurden natürlich unmittelbar hintereinander an denselben Präparaten gemacht. $\frac{d\pi}{dT}$ ergibt sich stets negativ, mit steigender Temperatur sinkt der photochemische Effekt. Siehe Fig. 29 und 30. Der Temperaturgradient des $\pi_{\text{max.}}$ liegt zwischen 1 bis 2 Millivolt. Dieser bedeutende Betrag entspricht durchaus dem Verhalten der Uransalze[1]).

Die Kurven in Fig. 29 und 30 lassen auch erkennen, dass sich Titlestads[1]) Befund: Die Abklingungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, hier wiederholt. Es wird also zwischen dem

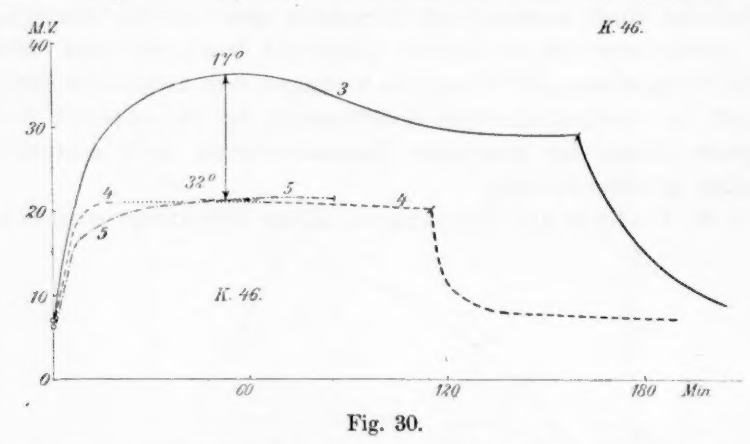


Fig. 30.

negativen Temperaturkoeffizienten und der Beschleunigung der Abklingung für die *Ph* auch derselbe Zusammenhang existieren, der für die Uransalze gilt[2]). Der stationäre Zustand im Licht wird durch die Vermehrung der Dissipation des Lichtinhalts bei erhöhter Temperatur herabgedrückt.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund eingehender Potentialmessungen und elektrometrischer Löslichkeitsbestimmungen wird festgestellt, dass die *Ph* einphasige Systeme, feste Lösungen zwischen Chlorsilber und amorphem Silber, sind.

2. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass kolloides Silber und Chlorsilber ununterbrochene Mischbarkeit besitzen. Es existiert ein wirkliches Stabilitätsgebiet der *Ph* gegen kristallisiertes Silber und Chlorsilber.

3. Es wurden Photochlorid—Kieselsäuregallerten mit *KCl* als Elek-

---

[1]) Loc. cit. 282.

[2]) Vgl. auch Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 323 (1910).

trolyt und Platinnetz als Elektroden hergestellt und deren Verhalten im Lichte elektrometrisch untersucht.

4. Es zeigt sich, dass bei Belichtung mit der Uviollampe Potentialänderungen in positiver Richtung bis zu $^1/_2$ Volt auftreten. Die Lichtpotentiale sind ziemlich gut konstant und reproduzierbar.

5. Es wird der Einfluss der Zusammensetzung, der Lichtstärke, der Farbe und der Temperatur bestimmt. Der Temperaturkoeffizient ist negativ. Blau (einschliesslich Violett) und Gelb, geben ähnliche und dem weissen Lichte nahekommende Potentialeffekte. Grünes Licht wirkt schwächer. Rotes Licht erzeugt Negativierung. Mit der Lichtstärke wächst das Maximalpotential ungefähr logarithmisch. Die *Ph* aller Zusammensetzungen scheinen lichtempfindlich zu sein.

6. Bei Dauerbelichtungen tritt Ermüdung, beim Abklingen im Dunkeln vorübergehende Negativierung ein.

Herrn Professor Baur, unter dessen Leitung vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, sage ich für seine stets weitgehendste Unterstützung schuldigsten Dank.

Braunschweig, Februar 1911.

Bemerkungen zu der Arbeit von K. Sichling.

Von

Emil Baur.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 11.)

I. Die Erklärung einer so verwickelt gestalteten Kurve, wie die An- und Abklingungskurve des Photochlorids nach Sichling, kann naturgemäss keine ganz einfache sein. Fig. 1 gibt die schematische Gestalt der Kurve wieder. Wir unterscheiden an ihr den aufsteigenden Ast der Belichtung a, das Maximum b, den absteigenden Ast c, dann nach Verdunklung (Überschreiten der Grenze $L \mid D$) den Anfang der Abklingung d, ihre Fortsetzung in e, das Minimum f und schliesslich das Abklingen des Minimums g. Zur Erklärung dieser Kurve bedürfen wir dreier verschiedener Prozesse: eines positivierenden, eines negativierenden und eines annullierenden.

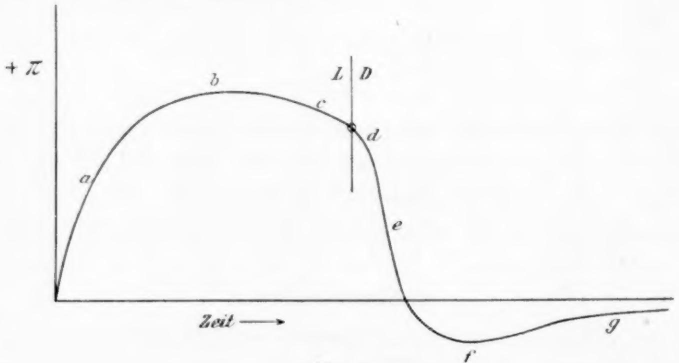


Fig. 1.

Über den Positivprozess ist kein Zweifel: er besteht in der Lichtsaugung des Chlorsilbers im Photochlorid. Dieses wird dadurch instabil: seine Löslichkeit wächst, seine Zerfallspannung in die Elemente (die Chlortension über dem belichteten Photochlorid) wächst, sein elektrolytisches Potential ($Ag \mid$ belichtetes $AgCl$, beide Bestandteile zur Photochloridphase gehörig) wird positiver.

Die Natur des annullierenden Prozesses liegt ebenfalls auf der

Hand: Sie besteht in der Farbenanpassung des Photochlorids. Ist dieselbe mit idealer Vollkommenheit vollzogen, so hört das Licht auf, ein Reiz zu sein, d. h. das Potential und die genannten, damit verknüpften Zustandseigenschaften fallen auf ihre Dunkelwerte zurück.

Mit diesen beiden Prozessen kommen wir aber bei der Abklingung zu keiner Negativierung und ebensowenig zu einer Negativierung in irgendwelchem Licht. Eine solche besteht aber für das Rot tatsächlich. Hierfür brauchen wir einen Negativprozess; dieser ist dann zugleich imstande, die Kurvenstücke *f* und *g* zu erklären. Ich nehme an, dass auch der Silbergehalt im Photochlorid lichtempfindlich ist. Nimmt das im Photochlorid gelöste Silber einen Lichtinhalt auf, so muss dieses Silber unedler werden. Das Potential eines solchen Photochlorids (belichetes $Ag|AgCl$, beide Bestandteile zur Photochloridphase gehörig) muss negativer sein, und die Chlortension geringer als die des gleichen Photochlorids im Dunkelzustand. Dagegen bleibt die Löslichkeit dieses (rot) belichteten Photochlorids dem Dunkelzustande gegenüber ungeändert.

Den Versuchen nach ist es klar, dass dieser zweite Lichtinhalt, nennen wir ihn den Silberlichtinhalt, wesentlich vom Rot erzeugt wird. Aber auch andere Spektralfarben nehmen an seiner Entstehung Anteil, da in der Quecksilberlampe, die des Rot entbehrt, die Negativierung der Abklingung bei *f* (Fig. 1) auch eintritt. Andereits lehren die Versuche ohne weiteres, dass der Chlorsilberlichtinhalt wesentlich von Gelb, Grün, Blau und Violett hervorgebracht wird, aber auch das Rot muss daran ein wenig beteiligt sein. Denn die Rotbelichtungen (vgl. Fig. 28 bei Sichling) geben zuerst eine kleine Positivierung. Diese wird hernach durch die antagonistische Wirkung auf das Silber, die langsamer anklingt, aber schliesslich kräftiger ist, überwogen. Daher kommt es, dass die Kurven der Rotbelichtungen erst durch ein Maximum gehen und dann durch ein Minimum, welches letztere dem Punkte *b* (Fig. 1) der sonstigen Belichtungskurven entspricht.

Wie nun der Silberlichtinhalt langsamer anklingt, so klingt er auch langsamer ab als der Chlorsilberlichtinhalt. Wenn also nach der Verdunklung der letztere schon verschwunden ist, so bleibt noch ein Rest des erstern zurück. Dieser erteilt nun der Elektrode die Negativierung, bis auch er allmählich verschwunden tst, und erzeugt so die Kurvenstücke *f* und *g* (Fig. 1).

Das Maximum *b* kommt sonach durch die Superposition der zersetzenden und damit veredelnden Wirkung des Chlorsilberlichtinhaltes und der verunedelnden Wirkung des Silberlichtinhalts zustande. Da in der Uviollampe der letztere quantitativ ganz zurücktritt, so erhebt

sich in diesem Licht das Photochlorid zu weit positivern Potentialen, entsprechend einer durch den antagonistischen Prozess weniger eingeschränkten Steigerung der Chlortension im belichteten Photochlorid. Haben wir gelbe, grüne, blaue Strahlen, die gleichsinnig wirken, und von denen jeder zu seinem Teil zum Chlorsilberlichtinhalt beiträgt, so versteht es sich von selbst, dass alle Anteile sich summieren zu der totalen Energievermehrung des absorbierenden Stoffs.

Der vorzüglichste Zweck des Studiums der Photo-Voltaketten ist es, über den chemischen Zustand des belichteten Systems etwas zu erfahren. Die Arbeit von Titlestad gab nach dieser Hinsicht bereits vielfältigen Aufschluss[1]). Auch die vorliegende Arbeit von Sichling scheint mir dazu geeignet. Die Hauptfrage, die hier gestellt und beantwortet werden muss, ist die: Belichten wir Photochlorid im geschlossenen Gefäss bis zur Einstellung des maximalen Chlordruckes — wir nehmen an, die Anordnung sei so getroffen, dass in der Photochloridschicht praktisch keine Abnahme der Lichtstärke vorkommt, so dass Diffusion entlang dem Lichtgefälle praktisch ausgeschlossen ist —, herrscht dann ein ruhendes Gleichgewicht wie im gleichtemperierten Dunkelraum, oder haben wir einen stationären Zustand mit zirkulärer Reaktionsfolge? Ist die gespannte Feder oder die Wasserkaskade mit Pumpwerk das richtige Bild? — Nun wohl, beim Photochlorid spricht alles für die zweite der Möglichkeiten. Wir erzielen bei der Belichtung leicht einen Potentialhub von $^1/_2$ Volt. Dieser ausserordentlichen Energiezunahme muss eine enorme Löslichkeitserhöhung des belichteten Chlorsilbers entsprechen. Dieselbe müsste sich ohne weitere Hilfsmittel bemerklich machen, wenn das belichtete feste Chlorsilber mit seinen elementaren Dissociationsprodukten und seiner, z. B. wässerigen, Lösung im statischen Gleichgewicht stünde. Nachdem nun eine auffällige Löslichkeitserhöhung — ob eine geringe besteht, gilt noch zu untersuchen; sie ist durchaus zu erwarten — nicht bemerkt wird, haben wir wohl zu schliessen, dass eine zirkuläre chemische Änderung mit dem belichteten Chlorsilber vorgeht.

Das heisst: der Auflösung des belichteten Chlorsilbers folgt sofort die Ausfällung „nativen“ Chlorsilbers. Dieses, vom Licht getroffen, geht sofort wieder in die lösliche Form über usf. Ebenso ist es mit der Dissociation. Chlor und Silber, soeben aus dem belichteten Chlorsilber entstanden, können zwar bei gleichbleibenden äussern Umständen nicht wieder in dieses sich zurückverwandeln, wohl aber können sie zu neuem, juvenilem Chlorsilber ohne Lichtinhalt zusammengehen, das nun freilich

[1]) Vgl. Baur, Bemerkungen, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 323 (1910).

gleich wieder der Einwirkung des Lichtes verfällt. Wir finden also den folgenden Reaktionskreis:

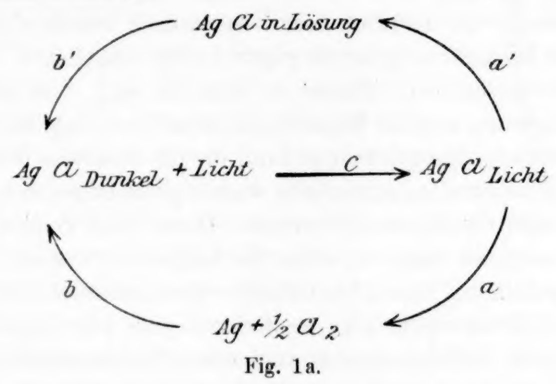


Fig. 1a.

Der stationäre Zustand ergibt sich bei Gleichheit der R. G. der Vorgänge *a*, bzw. *a'* und der Folgereaktionen *b*, bzw. *b'*. Gesetzt, es gäbe Mittel, *a* und *a'* zu unterbinden, so würde der Lichtinhalt des Chlorsilbers trotzdem eine Grenze erreichen, die durch die Dissipation des Lichtinhalts auf dem Wege der Umwandlung in Wärme gegeben ist. So ist es in reaktionslosen, lichtempfindlichen Systemen, zu denen, soweit wir zurzeit urteilen können, z. B. die Uransulfate gehören. Dieser selbe Grenzzustand würde natürlich auch erreicht werden, wenn wir uns die Reaktionsbahnen *b* und *b'* durchschnitten denken. Sind sie aber gangbar, so wirken sie offenbar dahin, dass der Lichtinhalt des Chlorsilbers unterhalb jener Grenze verbleibt, weil mit dem chemischen Umsatz sozusagen ein Nebenschluss der Energiedissipation eröffnet wird, eine Dissipation, die neben dem unmittelbaren Übergang in Wärme einhergeht. Schliesslich entsteht ja auf diesem Umwege auch Wärme, und zwar ist diese Wärme der Unterschied zwischen den Wärmetönungen der Vorgänge *a* und *b* [1]). Sie gibt die Gesamtenergie des Lichtinhalts derjenigen Menge Chlorsilber, die auf diesem Umwege vom Lichtzustand zu ihrem Dunkelzustand zurückgekehrt ist.

Die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts im Licht wird danach wesentlich eine Frage der R. G. der zyklischen Änderungen *a*, *b* und *c*. *c* ist die Lichtsaugung, deren Anfangsgeschwindigkeit durch die aufspeicherbar absorbierte Lichtenergie gegeben ist [2]). Will man noch einen Vergleich, so denke man an die Regelation des Gletschereises. Eis schmilzt durch Pressung; entweicht das Wasser in seitliche Räume,

[1]) Vgl. Baur, Assimilationsmodell, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 704 (1908).
[2]) Vgl. Baur, Bemerkungen, loc. cit.

wo es nicht unter Druck steht, so gefriert es wieder zu nicht gepresstem Eis. Erneute Pressung schliesst den Reaktionskreis.

Es ergeben sich natürlich reaktionskinetisch verschiedene Fälle, je nachdem die R. G. für *a* gross ist gegen *b* oder umgekehrt. Ich brauche darauf nicht einzugehen. Berechnet man aus $\pi_{max.}$ und seinem Temperaturkoeffizienten aus der Helmholtzschen Gleichung das zugehörige *q*, so hat dieses im allgemeinen nur dann die physikalische Bedeutung der Energie eines maximalen Lichtinhalts, wenn *a* gross ist gegen *b*, so dass für Reaktion *a* nahe Gleichgewicht herrscht. Dieser Sinn kommt der Grösse *q* natürlich auch nur dann zu, wenn das betrachtete System nur einerlei Lichtinhalt aufnimmt. Beim Photochlorid wären also solche Bestrahlungen auszuwählen, die entweder nur positivieren oder nur negativieren.

Mit unserer Auffassung vom stationären Lichtzustande ausgerüstet, können wir nun auch leicht die Nachwirkungsperiode *d* (Fig. 1) erklären. Die Abklingung entspricht dem Verschwinden der Chlortension durch Reaktion *b*. Die Abnahme muss so lange fühlbar verzögert sein, als aus dem eben verdunkelten Chlorsilber durch Reaktion *a* noch Chlor nachgeliefert wird. Also da, wo das Kurvenstück *d* (Fig. 1) in *e* übergeht, wäre der Chlorsilberlichtinhalt praktisch gerade entleert. Die Bindung des Chlors, Reaktion *b*, ist ein Vorgang, der nach allem, was wir darüber wissen, recht langsam verläuft. Noch langsamer aber scheint der Silberlichtinhalt (Wirkung des Rot) abzuklingen, daher das Minimum *f*, von dem schon die Rede war.

II. Zahlreich sind die Nutzanwendungen, die aus Sichlings Arbeit für die schwebenden Fragen nach dem Wesen der Solarisation und verwandten photographischen Problemen entspringen.

In einer geschlossenen Voltaschen Kette fällt der Begriff der R. G. mit dem der Stromstärke zusammen. Hier ist also, wie van 't Hoff[1]) bemerkte, die R. G. gegeben durch die E. K. und den Widerstand. Reduktionen im heterogenen System, z. B. die Reduktion des Kupfersulfats durch Eisenpulver, können zutreffend als kurzgeschlossene Voltasche Ketten betrachtet werden. Ebenso steht es mit der Reduktion der Silberhaloide durch die photographischen Entwickler. Die Geschwindigkeit der Entwicklung wird also proportional sein der E. K. von Voltaschen Ketten der Gestalt: *Ag* | Silberhaloid | Entwickler. Dies begründete Bredig[2]) durch Aufstellung der elektrometrischen Skala der photographischen Entwickler und erklärte so die verzögernde Wirkung des Bromkaliums usw.

Wenn wir nun erfahren, dass die Photochloride um so positiver

[1]) Vorles. theor. und phys. Chemie Heft 1, S. 180 (1898).

[2]) Eders Jahrb. der Photogr. 1895, S. 19.

sind, je weniger Silber sie enthalten, so wird es klar, dass die geringste Reduktion des Chlorsilbers die entwickelbarste ist. Umgekehrt: je länger auf ein Chlorsilberkorn Licht einwirkt, und je silberreicher das entstehende Photochlorid wird, desto tiefer sinkt sein Potential, und desto träger wird seine Entwicklung verlaufen. Danach hätten wir also bei der Entwicklung überhaupt nur solarisierte Bilder, d. h. Positive, zu erwarten. Nun aber kommt es bei der Stromstärke nicht nur auf die treibende Kraft, sondern auch auf die in Reaktion tretende Oberfläche (als zum Widerstand gehörig) an. Diese steigt mit der Dauer der Belichtung bis zu einem Maximum, das von der Dicke der photographischen Schicht und der Zahl und Grösse der Silberhaloidkörner abhängt. Die Zahl der überhaupt entwicklungsfähigen Stellen im Querschnitt der photographischen Schicht, d. h. die Keimzahl, wächst mit der Belichtungsdauer, und dieser Einfluss überwiegt im Anfang. Man übersieht leicht, dass durch den Antagonismus dieser beiden Umstände für die Schwärzung (S) bei der Entwicklung in Abhängigkeit von Exposition (E) eine Kurve mit einem Maximum herauskommen muss, wie sie Schaum[1]) mitteilt und diskutiert. Zur Veranschaulichung des fraglichen Sachverhalts gebe ich die Skizze Schaums in Fig. 2 wieder. Während der normalen und Unterexposition („Unt. E" und „Norm. E", Fig. 2) überwiegt die Vermehrung der Keimzahl und damit die Verminderung des Reaktionswiderstands den entgegenstehenden Einfluss, der in der Verminderung der treibenden Kraft (E. K.) der Entwicklung besteht. Später kommt dieser Einfluss mehr und mehr allein zur Geltung,

Fig. 2.

dann entsteht die „negative Charakteristik" der Schwärzungskurve, d. h. die Solarisation (Kurvenstück „Sol." Fig. 2). — J bedeutet die „Induktionsperiode", hervorgerufen durch den Schwellenwert der zur Auslösung der Entwicklung noch eben hinlänglichen Keimesmenge.

Man versteht sonach, dass man durch Oxydationsmittel die Solarisation aufheben kann. Man drückt durch diese das Zuviel von Silber im Photochloridkorn aus dem Gebiet der Solarisation herab in das Gebiet der normalen Entwicklung. Allein man darf darin nicht zu weit gehen. Das Oxydationsmittel greift naturgemäss an der Oberfläche des Kornes an und entsilbert die Rinde desselben. Ist diese völlig zum Silberhaloid oxydiert, so vermag darauf der Entwickler nicht mehr, oder genauer gesagt: nur noch sehr langsam, das Korn anzu-

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 485 (1908).

greifen, auch wenn in der Tiefe noch Photochlorid vorhanden ist. Dies scheint mir der Grund zu sein, weshalb die Photochlorid-Gelatineemulsionsplatten von Lüppo-Cramer[1]), die mit Persulfat behandelt sind, nicht, d. h. nur sehr langsam, entwickelbar sind, so dass sie den Eindruck solarisierten Chlorsilbers machen.

Es ist klar, dass der vexierende Charakter der mancherlei Entwicklungseffekte daher rühren muss, dass sich hier eine Anzahl subtiler Einflüsse durchkreuzen. Aufklärend ist es, sich der verschiedenen Umstände bewusst zu werden, die den Vorgang der Entwicklung begünstigen oder hemmen; verwirrend aber muss es wirken, wenn zu jeder auffälligen Entwicklungserscheinung ad hoc eine besondere Abart Chlorsilber eingeführt wird.

Sehr schön erklärt sich die Wirkung der Becquerelschen sogenannten „rayons continuateurs" aus dem Verhalten der Photochlorid-Lichtpotentiale. Die Erscheinung, neuerdings von Lüppo-Cramer[2]) wieder studiert, tritt auf, wenn man ein photographisches Kopierpapier unter einem Negativ schwach belichtet, so dass ein latentes oder nur angedeutetes Bild entsteht. Dann entfernt man das Negativ, bedeckt das Kopierpapier mit einer Gelbscheibe und belichtet weiter. Nach einiger Zeit erscheint das Positiv kräftig. Der Hergang ist offenbar der: zuerst entsteht unter dem Negativ Photochlorid. Dieses ist gelbempfindlich, während unverändertes Chlorsilber auf Gelb nicht reagiert. Im gelben Licht bekommen wir da, wo Photochlorid ist, Positivierung und damit erhöhte Entwickelbarkeit, die durch die anwesenden Reduktionsmittel (Papier, Leim usw.) sofort verwirklicht wird.

Auch der Herschel-Effekt dürfte mit den Lichtpotentialen zu tun haben. Dieser besteht darin, dass der durch kurzwelliges Licht auf der photographischen Platte bewirkte Lichteindruck durch eine alsbald darauf folgende längere Belichtung mit langwelligem Lichte aufgehoben wird. Wie wir jetzt wissen, negativiert langwelliges Licht. Haben wir also im gewöhnlichen Licht Chlorsilber zur Dissociation gebracht, so wird im roten Licht diese wieder zurückgehen, und zwar strenggenommen sowohl schneller, als auch weitgehender als im Dunkeln. Natürlich ist es nötig, dass das Chlor noch vorhanden sei. Es muss also die erste (blaue) Belichtung möglichst kurz dauern, und die rote Belichtung unmittelbar darauf folgen, damit dem Chlor keine Zeit gegeben ist, wegzudiffundieren. Aber auch, wenn man einen kleinen Verlust hat, und demgemäss nach Schluss der Exposition Photochlorid in der Platte

---

[1]) Photogr. Korresp. 1909, S. 493; Eders Jahrb. 1910, S. 407.

[2]) Photogr. Korresp. 1909, S. 579; Eders Jahrb. der Photogr. 1910, S. 408.

hinterbleibt, wird man eine Verlangsamung der Entwicklung gegenüber der normalen Geschwindigkeit bemerken, sofern man nur die Entwicklung sofort vornimmt, solange das Photochlorid noch seinen Rot-Lichtinhalt besitzt. In diesem Zustand ist es wegen der Negativierung schwerer entwickelbar. Bei allen diesen subtilen Einflüssen wird man finden, dass es nicht ganz gleichgültig ist, ob alsbald nach der Exposition oder erst nach Tagen entwickelt wird.

III. Um nirgends einen Zweifel übrig zu lassen, wie nach dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse das System Silber—Chlorsilber chemisch aufzufassen ist, will ich das Wesentliche nochmals kurz zusammenfassen. Silber (in der kolloiden, d. h. amorphen Form) und Chlorsiber bilden Lösungen, wie Wasser und Schwefeltrioxyd. In Lösungen sind grundsätzlich stets alle nur erdenklichen Verbindungen zwischen den Bestandteilen vorhanden anzunehmen, z. B. im Falle $H_2O - SO_3: H_2S_2O_7$, H_2SO_4, H_4SO_5 usw. Es fragt sich nur, ob in grosser, merklicher oder unmerklicher Menge. In den H_2O-SO_3-Lösungen haben wir ausser den Bestandteilen in wesentlicher Menge nur H_2SO_4. Ebenso dürfen wir, soweit unsere heutigen Kenntnisse reichen, in den $Ag-AgCl$-Lösungen nur eine Verbindung annehmen, nämlich Ag_2Cl, die mit ihren Bestandteilen Ag und $AgCl$, im Dissociationsgleichgewicht steht. Während nun aber H_2SO_4 wenig in die Komponenten H_2O und SO_3 dissociiert ist und daher in den Zustandseigenschaften der H_2O-SO_3-Lösungen ausgezeichnete Werte auftreten, wenn man sich der Bruttozusammensetzung H_2SO_4 nähert, ist das Halbchlorsilber weitgehend dissociiert, und ausgezeichnete Werte bei der Bruttozusammensetzung Ag_2Cl treten nicht auf. Was die Vielfarbigkeit der Photochloride anbetrifft und ihre Farbenanpassung, so glaube ich, bei meiner seinerzeit ausgesprochenen Ansicht von der dynamischen Isomerie der verschiedenfarbigen Arten des Halbchlorsilbers auch heute noch bleiben zu können[1]). Nur die Einschränkung auf deren thermodynamische Gleichwertigkeit (nach Art der optischen Antipoden), die ich damals einführen zu sollen glaubte, können wir — wenigstens vorläufig — entbehren.

[1]) Baur, Das farbenempfindliche Chlorsilber. Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 623 (1903).

Braunschweig, Februar 1911.

Über das Dissociationsgleichgewicht $S_8 \rightleftarrows 4 S_2$[1].

Nach Versuchen von

O. J. Stafford.

(Bearbeitet von **H. v. Wartenberg.**)

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 11.)

Bei niedern Temperaturen und grossen Dampfdichten besteht der Schwefeldampf bekanntlich aus S_8-Molekülen, die beim Erhitzen des gesättigten Dampfes bis auf ca. 800° zu S_2-Molekülen zerfallen, die sich bei 2000° schliesslich in einzelne Atome zerlegen[2]. Die erste Etappe des Zerfalls: $S_8 = 4 S_2$ ist mehrfach studiert worden, und es haben sich vielfach entgegengesetzte Ansichten darüber gebildet, ob bei dieser Dissociation in dem Temperaturintervall, wo sie noch nicht vollkommen ist, sich ein Gemisch von S_8- und S_2-Molekülen bilde, oder ob die Dissociation in mehrern Stufen über S_4-, S_5-, S_6- usw. Moleküle vor sich gehe. Dampfdichtemessungen bei verschiedenen Drucken, wie sie besonders von Biltz und Preuner und Preuner und Schupp[3] angestellt sind, können die Frage nicht eindeutig entscheiden, da man die Resultate nach mehrern Auffassungen wiedergeben kann und höchstens eine möglichst einfache Annahme, die den Experimenten Rechnung trägt, als die wahrscheinlich richtige hinstellen kann. Verzichtet man nun auf eine quantitative Untersuchung und begnügt sich mit dem Versuch, festzustellen, ob die Dissociation $S_8 = 4 S_2$ in einer Etappe erfolgt, d. h. nur S_8- und S_2-Moleküle existieren oder aber in mehrern, d. h. nebenher auch noch S_4- oder S_6-Moleküle auftreten, so ergibt ein von Nernst[4][5] angegebenes Prinzip eine zweckentsprechende Methode.

Vermittelt ein einfaches Gas den Wärmetransport zwischen zwei um einige Grade verschieden temperierten Wänden, so steigt gemäss

[1] Im Sommersemester 1909, vor dem Erscheinen der Arbeit von Preuner u. Schupp, wurde diese Arbeit auf Anregung von Herrn Prof. Nernst ausgeführt, blieb aber infolge der Abreise Herrn Prof. Staffords unveröffentlicht liegen.

[2] Nernst, Z. f. Elektroch. **9**, 627 (1903).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 129 (1909).

[4] Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. S. 354.

[5] Magnanini u. Malagnini, Nuovo Cim. **6**, 352 (1897).

der kinetischen Gastheorie mit steigender Temperatur beider Wände die Wärmeleitung allmählich in roher Annäherung linear an. Befindet sich jedoch ein im Dissociationszustand erhaltenes Gas in dem Raume, so findet an der kältern Wand Vereinigung, an der heissern Trennung statt und damit ein sich zu der durch die Bewegung der Moleküle vermittelten Wärmeleitung summierender Wärmetransport, da noch die Dissociationswärme aufgenommen und abgegeben werden muss. Die Folge ist, dass die Wärmeleitung extrem gesteigert ist. Nehmen wir nun z. B. zunächst ganz schematisch an, der hier zu besprechende Vorgang beruhe nur auf einer glatten Dissociation der S_8-Moleküle in S_2-Moleküle. Bei niedern Temperaturen ist dann nur S_8 im Dampf enthalten, und bei allmählicher Erhöhung derselben steigt die Wärmeleitung linear. Bei noch weiterer Steigerung beginnt dann der Zerfall sehr merklich zu werden: die Wärmeleitung steigt rapid. Bei noch weiterer Steigerung wird die Dissociation schon ziemlich vollständig, so dass ein nur unbeträchtlicher Teil der S_2-Moleküle sich an der etwas kühlern Wand wieder vereinigt: die Wärmeleitung nimmt allmählich wieder ab, um schliesslich bei praktisch völliger Dissociation auf ungefähr denselben Wert wie bei einfachen Gasen herabzusinken und bei weiterer Steigerung der Temperatur wie bei diesen fortzuschreiten. Trägt man also als Koordinaten Temperatur und Wärmeleitung auf, so zeigt diese ein ausgesprochenes Maximum, dem Gebiete ca. 50 %iger Dissociation entsprechend. Zerfällt dagegen S_8 stufenweise über S_6-, S_4- usw. Moleküle zu S_2-Molekülen, so werden sich verschiedene Dissociationsgebiete und damit Maxima der Wärmeleitung erwarten lassen oder bei Übereinanderlagerung dieser Gebiete ein grösseres verwaschenes Maximum.

Zur Untersuchung der Wärmeleitung des Schwefeldampfes wurde die Schleiermachersche Methode[1]) angewandt. In einem 12 cm langen, 2 cm weiten Glasrohr von 45 ccm Inhalt war mit Hilfe dickerer eingeschmolzener Platindrähte ein 0·1 mm dicker *Pt*-Draht axial gespannt, der elektrisch erwärmt die Rolle der heissern Wand spielte. Der Draht hatte bei 0° 1·59 Ω, bei 500° 4·19 Ω, einem Temperaturkoeffizienten 0·00327 entsprechend, so dass 1° Temperaturänderung 0·0052 Ω ausmachte. In dies Glasgefäss wurde mittels der Nernstschen Mikrowage Schwefel eingewogen, dann gut evakuiert und abgeschmolzen, so dass der Dampf eine definierte Konzentration hatte. Das Glasgefäss kam zur Steigerung der Gesamttemperatur in einen elektrischen Ofen, aus einem mit Nickeldraht bewickelten Kupferrohr bestehend, der leicht bei der kurzen Dauer der eigentlichen Messung auf

[1]) Vgl. Winkelmann, Handbuch der Physik. 2. Aufl. III. S. 529 (1906).

0·1° konstant zu erhalten war. Das Prinzip der Messung war nun folgendes: nachdem der Ofen auf eine bestimmte T erhitzt war, wurde mit Hilfe eines sehr schwachen Stromes der Widerstand des *Pt*-Drahtes ermittelt. Ein stärkerer Strom erhitzte ihn dann um einige Grad höher als die Wand. Durch eine erneute Widerstandsmessung liess sich nun die Temperaturerhöhung und durch Kombination mit der ersten und Extrapolation auf den Strom 0 zugleich (bei dem bekannten Temperaturkoeffizienten) die Ausgangstemperatur ermitteln, die zugleich die Wandtemperatur des Glasgefässes war. Da es sich nämlich nur um Temperaturdifferenzen von Draht und Wand von 10—30° handelte, musste diese auf $^1/_5{}^0$ genau bekannt sein, was sich bei Anwendung von zwei verschiedenen Thermometern aussen und innen schwer machen liess. Hier war alles auf den Widerstand des *Pt*-Drahtes bezogen. Mass man zugleich die zu dieser Heizung des Drahtes nötige Energie, so hatte man alle Daten. Die Schaltung zur Ausführung dieser Messung zeigt Fig. 1. Der von Akkumulatoren S gelieferte, mit einem Rheostaten R regulierte Strom durchfliesst eine Wheatstonesche Brückenschaltung mit dem Spiegelgalvanometer G als Nullinstrument. Auf der einen Seite liegen der Heizdraht B und der Vergleichswiderstand $A = 6{\cdot}250\,\Omega$, auf der andern ein Widerstand $C = 1000\,\Omega$ und ein von 200—600 Ω variabler Messwiderstand D. Bei der Grösse dieses Zweiges fliesst der Strom fast ausschliesslich durch die kleinen Widerstände des ersten Zweiges, so dass die Stromstärke J hierin mit Hilfe des gemessenen Widerstandes $A + B$ und der mit einem Voltmeter V von hohem Eigenwiderstand gemessenen Spannung E berechnet werden kann, indem:

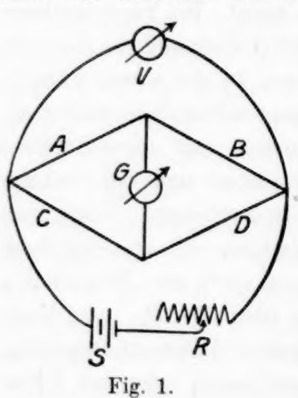


Fig. 1.

$$J = \frac{E}{A + B}$$

ist. Die im Draht B verbrauchte Energie ist dann:

$$J^2 B = \frac{E^2 B}{(A + B)^2}.$$

Diese Energie wird bei der Wärmeleitung übertragen, so dass von 1 qcm des Drahtes vom Radius r_1 auf 1 qcm der Wand des Gefässes vom Radius r_2, bei der Temperaturdifferenz $t_1 - t_2$ zwischen beiden und dem Abstand von 1 cm, pro sec in cal. fliessen[1]):

[1]) Vgl. Schwarze, Ann. d. Phys. [4] **11**, 308 (1903).

$$\frac{0{\cdot}239\, E^2 B}{2\pi L (A+B)^2 (t_2 - t_1)} \log \frac{r_2}{r_1} = k\, g \,\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\,\text{sec}},$$

wenn 0·239 der Umrechnungsfaktor vom elektrischen ins. kalorische Mass und L die Länge des Drahtes, resp. der gegenüberstehenden Wand ist. Fehler bedingen Strahlung und Konvektion, wovon die letztere zu vernachlässigen ist, die erstere nach den Angaben Schwarzes nur geringen Einfluss hat und jedenfalls bei den vorliegenden mehr qualitativen Parallelversuchen ausser acht zu lassen ist. Geprüft wurde der Apparat mit Luft und Kohlensäure. Die gefundenen Werte sind kleiner als die von Schleiermacher, Winkelmann und Schwarze und stimmen ganz gut mit denen von Warburg und Graetz. Alle Versuche mit Luft, CO_2 und S-Dampf sind mit demselben Apparat angestellt und daher unter sich vergleichbar.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten E und B die Spannung in Volt und den Widerstand in Ω des Drahtes beim Durchfliessen des schwachen Hilfsstromes, E_1 und B_1 dieselben Grössen beim Heizstrom, t die Ofen-, resp. Gefässwandtemperatur, t_1 die Drahttemperatur. Der Inhalt der Tabellen ist in Fig. 2 graphisch dargestellt.

E_1	B_1	E	B	$t_1 - t$	t	$k.10^7$
			1. Luft.			
2·0	1·804	0·4	1·720	17·0	24	476
2·5	2·959	0·5	2·859	20·5	243	776
3·0	3·880	0·5	3·773	21·2	420	1122
3·0	4·431	0·5	4·350	16·0	531	1595
			2. Kohlensäure.			
2·0	1·853	0·4	1·716	27·5	23	300
2·5	3·139	0·5	3·017	24·2	274	680
3·0	4·269	0·5	4·161	21·4	496	1180
3·0	4·523	0·5	4·432	18·0	546	1420
			3. Schwefeldampf. 15 mg S in 45 ccm.			
2·0	1·823	0·34	1·674	29·6	15	274
2·0	2·207	0·35	2·084	24·1	93	373
2·0	2·814	0·35	3·718	19·0	217	525
2·0	3·020	0·36	2·923	19·2	255	540
2·0	3·371	0·37	3·312	11·7	331	912
2·5	3·625	0·38	3·566	11·6	381	1470
4·0	3·770	1.10	3·647	25·7	397	1715
5·0	3·897	1·10	3·770	25·8	420	2685
5·0	4·014	1·10	3·924	18·2	448	3835
5·0	4·125	1·10	4·067	11·7	496	6000
6·0	4·344	1·10	4·272	14·3	516	6850

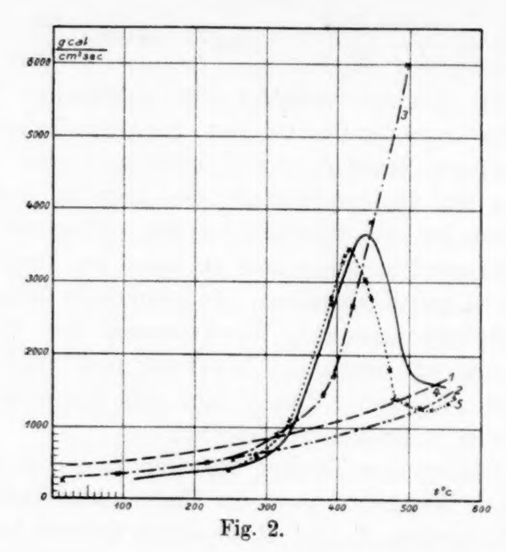


Fig. 2.

E_1	B_1	E	B	$t_1 - t$	t	$k.10^7$
			4. Schwefeldampf. 0·38 mg in 45 ccm.			
2 0	2·344	0·9	2·228	27·8	117	335
2·0	2·531	0·9	2·429	24·5	156	390
2·0	3·084	1·0	2·999	21·6	266	480
2·5	3·382	1·0	3·293	20·4	324	815
4·0	3·674	1·1	3·586	18·3	384	2350
5·0	3·894	1·1	3·794	20·2	423	3425
5·0	4·028	1·1	3·931	19·6	449	3560
4.0	4·112	1·1	4·042	14·5	470	3090
4·0	4·288	1·1	4·175	23·6	495	1905
3·0	4·320	1·1	4·252	15·1	510	1680
3·0	4·429	1·1	4·359	15·6	531	1640
3·0	4·531	1·1	4·458	16·2	550	1580
			5. Schwefeldampf. 0·15 mg in 45 ccm.			
2·0	3·015	0·5	2·891	25·4	247	402
3·0	3·265	0·5	3·066	39·2	283	601
3·0	3·417	0.5	3·303	22·6	329	1062
5·0	3·756	0·6	3·627	25·2	392	2710
5·0	3·750	0·6	3·629	23·5	393	2800
5·0	3·812	0·6	3·705	20·9	407	3292
5·0	3·827	0·6	3·722	20·5	410	3365
5·0	3·851	0·6	3·749	19·9	416	3465
5·0	3·987	0·6	3·869	22·9	439	3032
5·0	4·045	0·6	3·917	25·0	448	2755
4·0	4·181	0·6	4·053	25·2	474	1780
4·0	4·215	0·6	4·074	27·7	477	1395

E_1	B_1	E	B	$t_1 - t$	t	$k.10^7$
3·0	4·271	0·6	4·176	19·1	497	1350
3·0	4·369	0·5	4·269	19·8	515	1275
3·0	4·450	0·5	4·346	20·6	530	1262
3·0	4·573	0·5	4·476	19·2	555	1340
3·0	4·603	0·5	4·513	17·8	563	1440

Wie aus den Daten hervorgeht, leitet Schwefeldampf mit steigender Temperatur in ganz anderer Weise die Wärme als Luft. In 4 und 5 liegt ein ausgesprochenes Maximum der Leitfähigkeit vor; die beiden Enden der Kurven entsprechen der Leitfähigkeit von S_8, resp. S_2. In der Tat sind die Leitfähigkeiten anfangs kleiner als die von CO_2, dem höhern Molekulargewicht entsprechend, um am andern Ende denselben Temperaturanstieg wie die Luft und CO_2 anzunehmen, dem Molekül S_2 entsprechend. Dazwischen liegt das Gebiet der Dissociation von etwa 250—500°. Dass hier in der Tat das Dissociationsgebiet anfängt und endet, geht aus den neuern Daten von Preuner und Schupp[1]) nach folgender Gegenüberstellung hervor:

250°.

Preuner u. *Schupp* finden bei dem Druck	Versuch. Unter Annahme von S_8 berechnen sich die Drucke	
5 mm: $S_{7 \cdot 5}$	bei Nr. 4	1·1 mm
	bei Nr. 5	0·42 „

500°.

Preuner u. *Schupp* finden bei dem Druck	Unter Annahme von S_2 berechnen sich die Drucke	
10 mm: S_2	bei Nr. 4	6·35 mm
	bei Nr. 5	2·52 „

Bei Nr. 3 ist die Konzentration so gross, dass auch bei der höchsten Temperatur die Dissociation noch nicht vollendet ist und die Wärmeleitfähigkeit daher auf den 4—5fachen Wert derjenigen von Luft, d. h. fast auf den von H_2 ansteigt. Bei höherer Temperatur liessen sich die Versuche nicht fortsetzen, da die Einschmelzstelle des *Pt*-Drahtes undicht wurde. Mit steigender Konzentration rückt, wie auch aus Nr. 4 und 5 zu sehen, das Dissociationsgebiet nach höhern Temperaturen.

Die erhaltenen scharfen Maxima scheinen nun dafür zu sprechen, dass die Dissociation $S_8 \rightarrow S_2$ nur in einer Stufe vor sich geht. Es liegt also zunächst ein Widerspruch vor gegenüber der Arbeit von Preuner und Schupp, die ihre Messungen vollkommen nur durch die Annahme der Molekülarten S_8, S_6, S_2 darstellen konnten. Es ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, **144**, Fig. 2 (1909).

nun aber zu bedenken, dass bei den vorliegenden Versuchen der Druck des Schwefeldampfes, auch wenn man alles als S_2 berechnet, 7 mm nicht überstiegen hat. Betrachtet man nun die Isothermen der Preunerschen Arbeit (loc. cit. S. 144, Fig. 2), so verlaufen in diesem Druckgebiet diese Kurven fast parallel der Ordinatenachse, d. h. schon eine sehr kleine Temperaturänderung bewirkt eine rapide Änderung der Atomzahl im Molekül. Es können also sehr wohl mehrere Dissociationsgebiete, z. B. $3 S_8 \rightarrow 4 S_6$ und $S_6 \rightarrow 3 S_2$, so eng übereinander greifen, dass in den Wärmeleitungskurven doch relativ scharfe Maxima entstehen, besonders wenn man bedenkt, dass ein ziemlich erhebliches Temperaturgefälle von 20—30° zwischen Draht und Wand herrschte. Erst bei höhern Drucken, von ca. 100 mm an, würde die Methode erlauben, ein so stark verbreitetes Maximum der Wärmeleitung zu konstatieren, dass man sicher schliessen könnte auf einen mehrstufigen Zerfall von S_8 in S_2. Im günstigern Falle treten vielleicht sogar mehrere Maxima gesondert auf, den einzelnen Stufen entsprechend. Da nun aber bei so hohen Drucken 1. die Wärmeleitung erheblich ansteigt, und z. B. die des H_2 um ein Mehrfaches übersteigen würde, 2. eine so hohe Temperatur erforderlich wäre, dass eine ganz andere Einführung des *Pt*-Drahtes, die sowieso schon Schwierigkeiten machte, nötig wäre, hätte der ganze Apparat völlig umgebaut werden müssen, wozu aus äussern Gründen die Zeit mangelte.

Die Resultate zeigen also, dass die Messung der Wärmeleitfähigkeit in der Tat ein vorzügliches Mittel abgibt, den Dissociationszustand eines Gases zu erkennen, nur kann sie bei mehrern nahe beieinander liegenden Dissociationsstufen zu falschen Schlüssen verleiten, wie man wohl beim vorliegenden Zerfall $S_8 \rightarrow 4 S_2$ ohne die Zahlen Preuners sicherlich auf einen glatten Zerfall geschlossen hätte mit alleiniger Existenz von S_8- und S_2-Molekülen, während wohl zweifellos S_8-, S_6- und S_2-Moleküle koexistieren.

Zur Schmelzpunktsbestimmung kristallinisch-flüssiger Körper.

Von

H. Stoltzenberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 11.)

Es ist jedem, der sich mit kristallinisch-flüssigen Körpern befasst hat, bekannt, dass zwar die einzelnen Phasen sehr gut in dünner Schicht zwischen Objektträger und Deckglas mit blossem Auge wie unter dem Mikroskop zu erkennen sind, dass man aber beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen die Übergänge in vielen Fällen nicht sieht, weil die einzelnen Moleküle wirr durcheinander liegen und nicht durch Berühren oder Verschieben aufgerichtet werden können wie zwischen Objektträger und Deckglas.

Da die Bestimmung des Existenzgebietes der Phasen bisher den einzigen Massstab für die Grösse des Liquokristallcharakters einer Verbindung liefert, wird die Schwierigkeit, die Übergangspunkte zu bestimmen, recht unangenehm empfunden.

Die Bestimmung der Übergangspunkte im Schmelzpunktsröhrchen lässt sich durch einen kleinen Kunstgriff in ganz einfacher Weise ausführen. Schiebt man in das Schmelzpunktsröhrchen ein feines Glasstäbchen, das oben horizontal umgebogen ist[1]), so entsteht zwischen dem Stabe und der innern Rohrfläche eine kapillare Schicht, an der man natürlich dieselben Beobachtungen machen kann, wie an der zwischen Objektträger und Deckglas. Will man die beim Übergange erscheinenden, trüb kristallinisch-flüssigen Phasen aufrichten, so braucht man nur die Krücke

[1]) Derartige Stäbchen (siehe Fig.) lassen sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen Glasstabes in grosser Menge gewinnen. Zur Herstellung der Krücke hält man das Stäbchen an der gewünschten Umbiegungsstelle über ein kleines Flämmchen. Zur Schmelzpunktsbestimmung können langhalsige Schmelzpunktskölbchen nicht benutzt werden, sondern Bechergläschen mit Rührer, oder, falls man zur Beobachtung mit der Lupe die Hände frei haben will, der Thielesche Schmelzpunktsapparat oder der von mir Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4322 (1909) beschriebene.

des Stäbchens zu berühren. Aber nicht nur grobe Übergänge, die sich schon durch ihre Farbe und Form zu erkennen geben, sondern auch intramolekulare Umlagerungen, Polymerisierungen u. dergl. lassen sich beobachten. Da man durch Einschieben des Stäbchens einen kapillaren Raum schafft, so verschiebt sich wie in engen Kapillaren der obere Meniskus mit der Oberflächenspannung der einzelnen Phasen. Man beobachtet daher bei Übergangspunkten ein schnelles Ansteigen oder Sinken des Meniskus, Erscheinungen, die bereits 1898 von R. Schenck[1]) zur Messung der molekularen Oberflächenenergie kristallinisch-flüssiger Körper benutzt wurden.

Die oben beschriebene Methode hat nicht nur bei den von mir beobachteten kristallinisch-flüssigen Benzoe- und Zimtsäureestern, sowie den Cholesterinestern, sondern auch bei der Untersuchung von Vorländer und M. E. Huth[2]) über die leicht zersetzlichen organischen kristallinisch-flüssigen Salze gute Dienste getan.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 346 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3120 (1910).

Versuch einer neuen tabellarischen Gruppierung der Elemente auf Grund des periodischen Systems.

Von

Eduard von Stackelberg.

(Eingegangen am 16. 2. 11.)

In seinen „Studien über das periodische System"[1]) bestreitet Curt Schmidt die Vorzüge der bisher versuchten Neugestaltungen vor der klassischen Form der Tabellen Lothar Meyers und Mendelejews. Diese Äusserung veranlasst mich, eine meines Erachtens übersichtlichere Form der Tafel der Grundstoffe zu veröffentlichen, die für didaktische und mnemotechnische Zwecke verwendbar sein dürfte, ohne den Anspruch zu erheben, eine „Stammtafel der Elemente", darstellen zu wollen.

Ich habe diese Zusammenstellung vor 14 Jahren gerade zu Unterrichtszwecken entworfen und sie bisher nicht veröffentlicht, weil ich verhindert war, meine Arbeiten auf dem Gebiet der allgemeinen Chemie fortzusetzen, und daher nicht die Möglichkeit hatte, die weniger bekannt gewordenen Neugestaltungsversuche (auf die sich hier und da in der Literatur Hinweise finden) mit den meinigen zu vergleichen. Ausserdem schwebte mir ein Gedanke vor, der mir von befreundeter Seite suggeriert worden war: die Möglichkeit nämlich, die Reihen der Elemente genetisch durch eine mathematische Konstruktion „erklären" zu können.

Fasst man nämlich die Atome sämtlicher Elemente als Kugeln auf, so lässt sich zunächst annehmen, dass ein Gebilde sich aneinander pressender Sphären nur dann stabil sein kann, wenn diese Sphären entweder gleiches Volumen haben oder Ausmessungen aufweisen, die sich so zueinander verhalten, dass die grössten (untereinander gleichen) sich berühren, die nächstgrössten genau in die freibleibenden Zwischenräume eingeschrieben sind, die Sphären dritter Ordnung in die dann freibleibenden Räume hineinpassen usw. in einer mathematisch zu bestimmenden Reihe. Alle Kugelformen, die dieser Reihe nicht entsprechen, müssen durch den Druck der übrigen zertrümmert werden, so dass nur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 651 (1911).

Kugeln bestimmter Grösse ohne Zwischenglieder übrig bleiben — genau so, wie in den Reihen der Elemente die Zwischenglieder ausgemerzt erscheinen.

Leider lässt sich diese Rechnung zwar für Kreise, die in Kreiszwischenräume eingeschrieben sind, durchführen, nicht aber für räumliche Gebilde, so dass ich die Hoffnung, eine Analogie für die unstetig ansteigenden Atomdimensionen zu finden, aufgeben musste.

Unter Verzicht auf jegliche mathematische und genetische Spekulation gebe ich daher das bekannte „periodische System" in etwas abweichender Flächenentwicklung wieder, wobei folgende Konstruktion angewandt worden ist.

Man denke sich alle Elemente in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte zunächst perlenschnurartig aufgereiht. Tellur und Jod tauschen freilich, wie auch sonst, ihre Plätze; ebenso Argon und Kalium. Von *He* (4) bis *Al* (27) findet dann jedes Element bei seinem achten Nachfolger einen nahen Verwandten, und auf dieser (vor Entdeckung der Edelgase siebenzähligen) Periode ist die übliche Tabelle aufgebaut. Die Metalle der Eisengruppe mussten aber bei der weitern Zählung als Fremdlinge, die sich selbdritt in die Reihe eindrängen, angesehen werden, und — abgesehen von diesen — fand sich in der Reihe an siebenter Stelle immer abwechselnd ein näherer und ein sehr unähnlicher Artgenosse. Es muss daher um die Edelgase und die Eisen—Platingruppe in die Zählung einzuschliessen von vornherein von einer längern Periode (von 18 Gliedern) ausgegangen werden. Die Tafel I ist auf der lückenlosen Reihe von Argon, Kalium, Calcium zum Arsen, Selen, Brom aufgebaut, die in der folgenden 18-zähligen Reihe (Krypton mit Jod) — mit einer Lücke — ihr volles Gegenstück findet. Dass das Kupfer dabei gebührend weit vom Kalium, das Selen vom Chrom, das Brom vom Mangan abrückt, begründet erst die volle Übersichtlichkeit.

Der mittlere Teil der Perlenschnur kann also einen Zylinder in zwei Windungen, von je 18 Einheiten umschlingend, gedacht werden. Auf dem Anfang und dem Ende der den Zylinder umschlingenden Schnur müssen freilich die Einheiten auseinander rücken und — ohne ihre Reihenfolge aufzugeben — sich zu den nächsten Verwandten gesellen. Von den beiden Mittelreihen rückwärts gehend, lassen wir *Cl*, *S* und *P* über ihren natürlichen Genossen *Br*, *Se*, *As* stehen. *Mg*, *Na*, *Ne* rücken wir zu *Ca*, *K*, *Ar*. Die dazwischen stehenden Elemente *C*, *Si* und *B*, *Al* nehmen eine Zwitterstellung ein. Wir teilen *B* und *Al* der Nachbarschaft von *Be*, *Mg* und *Sc* zu und *C*, *Si* zu *N*, *P* und *Ge*.

Das übrig bleibende erste Glied (Wasserstoff) ist alleiniger Ver-

treter der obersten Windung und gehört wegen seiner Vertretbarkeit durch die einwertigen Leichtmetalle zu diesen.

Am Ende der Perlenschnur treten offenbare Lücken auf. *Xe*, *Cs*, *Ba*, *La*, *Ce* schliessen sich noch ohne Verschiebung an *Kr*, *Rb* usw. Dann aber folgen erst nach einer fast vollständig leeren Windung *Ra*, *Yb*, *Ta*, *W* und die Reihe *Os* bis *Bi*, und als versprengte Glieder der letzten Windung die dem Untergang geweihten Elemente *Th* und *U*.

Für die mnemotechnischen Zwecke der Tafel scheint es gerechtfertigt, die Zwitterelemente *B*, *Al*, ausser an ihrem eigentlichen Platz (über *Sc*), auch noch über der Reihe *Ga*, *In* andeutungsweise einzutragen, um die doppelte Beziehung hervortreten zu lassen. Ebenso kann *C* (Graphit—Diamant) und *Si* ein zweites Mal neben *B* und *Al* über *Ti* notiert werden.

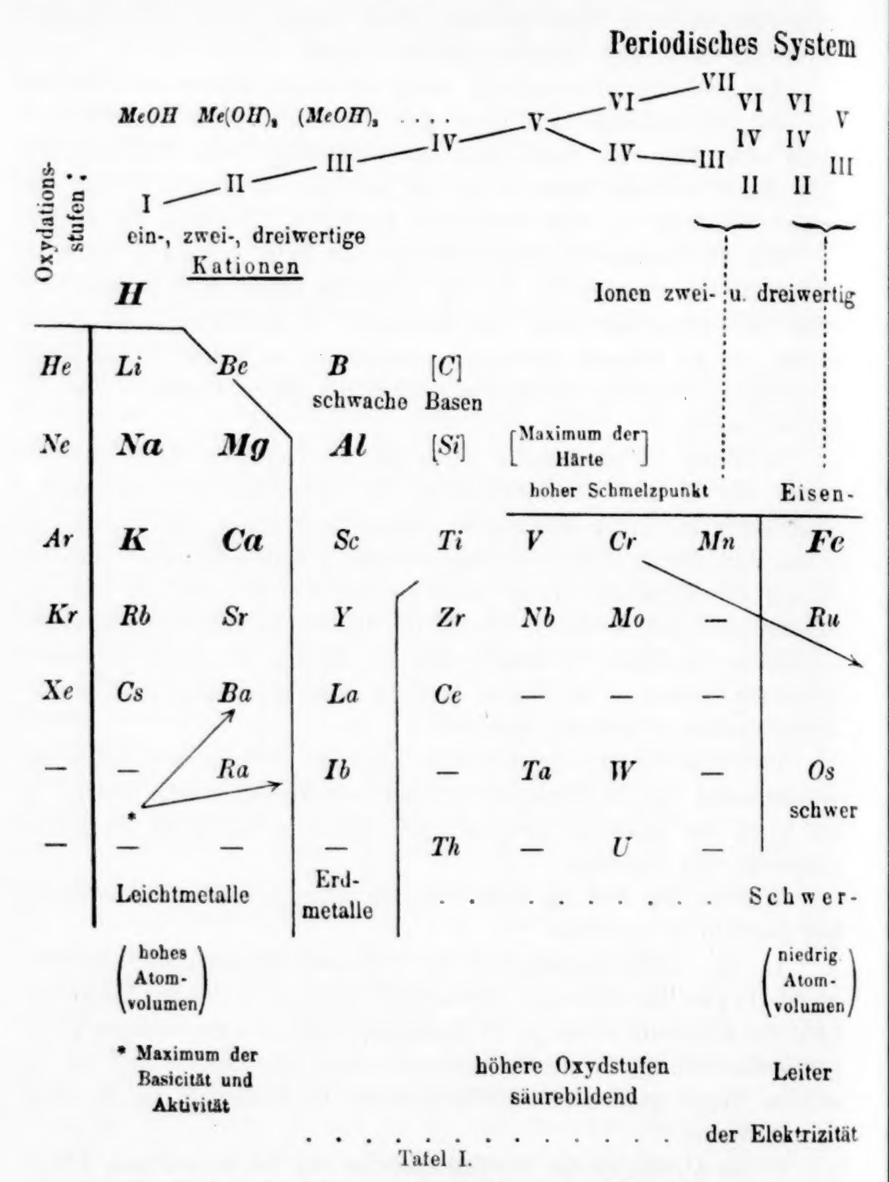
In dieser — auseinander gezogenen — Form der Elemententafel haben wir in den Vertikalkolonnen die unter sich nah verwandten Grundstoffe in stetig aufeinander folgenden Gruppen: die Erdalkalien neben den Alkalien ohne hineingezwängte Kupfer—Silber—Goldreihe. Darauf die Erdmetalle ohne Nachbarschaft von *Zn*, *Cd*, *Hg* (die zur Silbergruppe gerückt sind). Darauf die Reihen der Schwermetalle, mit Einschluss der Eisen—Platingruppen, bis zu den Kolonnen der säurebildenden Elemente, aus deren Nachbarschaft die Vanadin—Chrom—Mangankolonnen entrückt sind.

Die Tafel II gibt dieselbe vom Zylinder abgewickelte Ebene gewissermassen als Rückenansicht, indem die Zylinderfläche einmal in der Linie der inaktiven Edelgase und einmal in der Linie des Eisens aufgeschnitten erscheint.

Wenden wir uns der Tafel I zu, so sehen wir in der Anordnung zur Darstellung gebracht:

1. den Antipodencharakter der aktivsten (einwertigen) Kationenbilder (*Cs*) zu den aktivsten (einwertigen) Anionen bildenden Elementen (*F*), die einerseits durch je 15 Zwischenglieder zu einer stetigen Übergangsreihe von 17 Elementen verbunden sind, anderseits durch ein inaktives Trennungsglied (der Heliumkolonne) zu Triaden *F*, *Ne*, *Na* überbrückt werden;

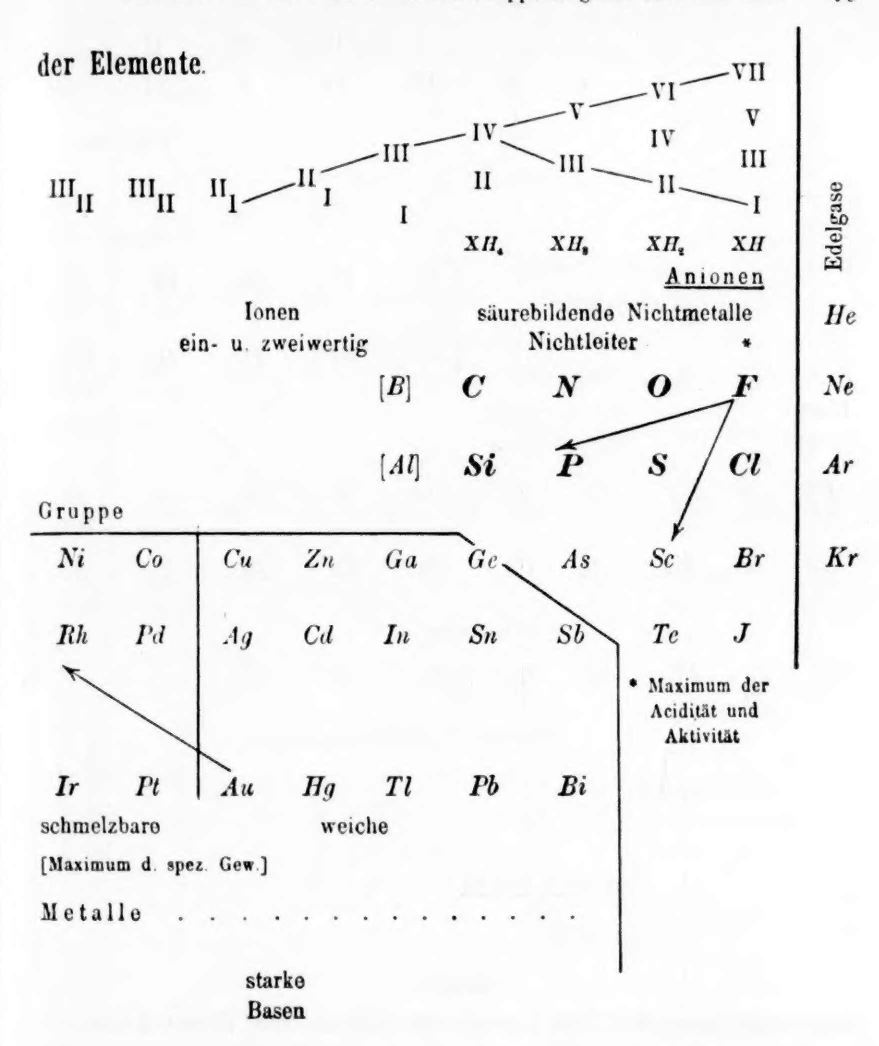
2. das Aufsteigen der Oxydationsstufen von den einwertigen Alkalimetallen bis zum siebenwertigen Mangan bei gleichzeitiger Trübung der anfangs ausgeprägten Valenzverhältnisse — und von der andern Seite das Abfallen der siebenwertigen Sauerstoffvalenz der Halogene bis zur einwertigen Valenz der Silbergruppe bei gleichzeitigem Steigen der Wasserstoffvalenz von HF bis CH_4.



Tafel I.

3. Wir finden den Wasserstoff als Gegenpart der Gruppe elementarer Gase *F*, *Cl*, *O*, *N* zu beiden Seiten der Metalle, die eine Tafel für sich in der Mitte bilden.

Wir sehen die Elemente, die die Erdkruste bilden, in zwei polaren Gebieten ebenso symmetrisch zu einem Symmetriezentrum verteilt, wie

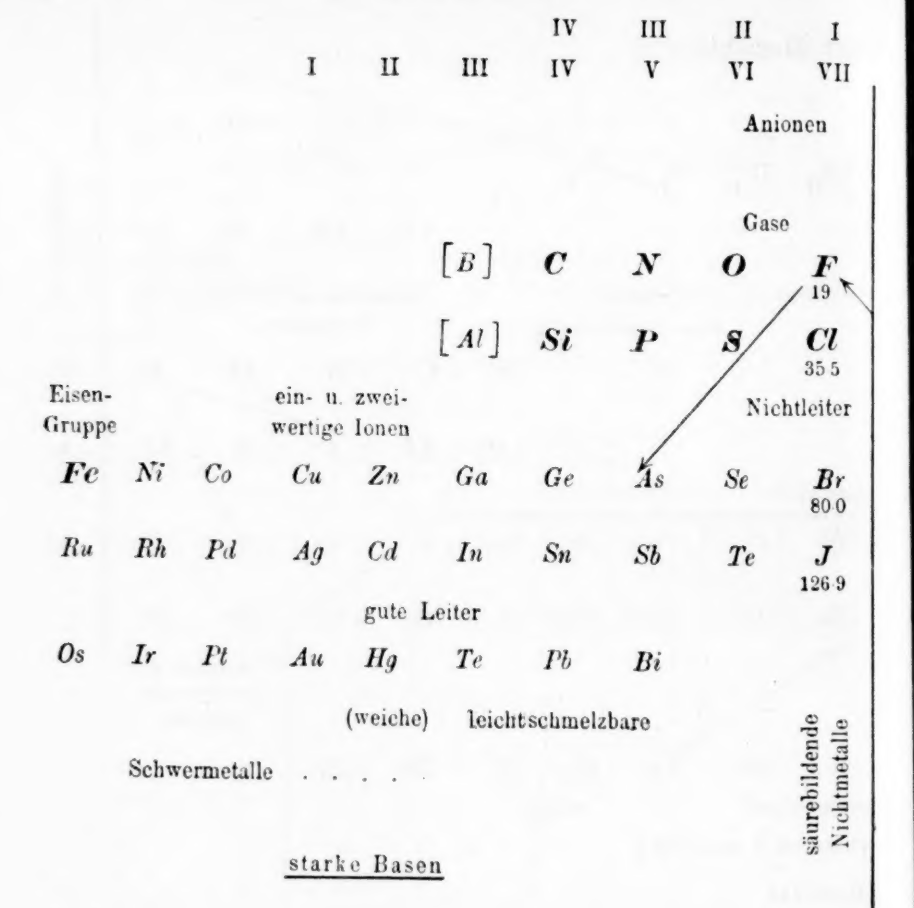


und Wärme . . . .

Tafel I.

im besondern die in das organische Leben eintretenden Elemente *C*, *N*, *O*, *P*, *S*, *Cl* und *H*, *Na*, *K*, *Ca* zum selben Symmetriezentrum (*Fe*), das für den Aufbau der Erde eine ebenso einzigartige Rolle spielt, wie für die Tier- und Pflanzenzelle.

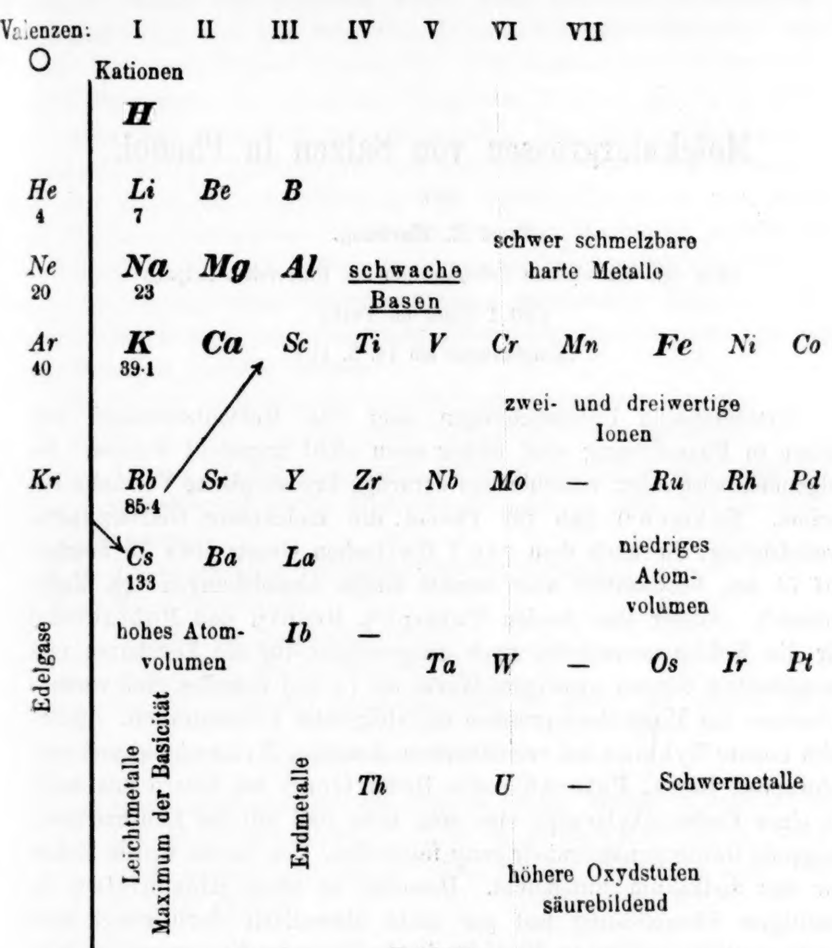
4. Ausser der chemischen und elektrochemischen Polarität in der



Tafel II.

Diagonalrichtung der Tafel I (etwa vom Cäsium zum Fluor), kommt in der Richtung der andern Diagonale eine gewisse Polarität der schwachen Basen der Nachbarschaft des Aluminiums zu den starken Basen der Silbergruppe zum Ausdruck, die ihre Parallele in manchen Eigenschaften der Verbindungen hat (Chloride, Sulfide usw.), wie auch im Gegensatz zwischen dem harten (säurebildenden) Chrom (nebst *V*, *Ti*, *Si*) und dem Quecksilber (*Au* und *Te*).

5. In den horizontalen Reihen der Tafel lassen sich an mehrern Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindung, wie in Verszeilen Hebungen, Senkungen und Cäsuren wiederfinden. So bildet von der Kaliumgruppe aus gerechnet die achte Stelle eine Antithese in bezug



Tafel II.

auf das Atomvolumen. Ebenso stehen, von den Halogenen, als Nichtleitern ausgehend, die besten Leiter etwa im selben Abstand gegenüber. Ähnlich verhält sich der hohe Schmelzpunkt der Platinmetalle zum niedrigen der Leichtmetalle.

Auf alle Beziehungen in senkrechter Richtung braucht an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden (Abnahme und Zunahme verschiedener Koeffizienten in Abhängigkeit vom steigenden Atomgewicht), da diese Beziehungen in der üblichen Tafel ebenso gut hervortreten, wie in dieser neuen, die ja durch eine blosse Auseinanderziehung in wagerechter Richtung aus der alten entstanden ist.

Molekulargrössen von Salzen in Phenol.

Von

Curt B. Hartung.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 11.)

Systematische Untersuchungen über den Molekularzustand von Salzen in Phenollösung sind bisher noch nicht angestellt worden. Im folgenden wird über verschiedene derartige kryoskopische Versuche berichtet. Eykman[1]) gab für Phenol die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die nach dem van 't Hoffschen Gesetz etwa 75 beträgt, auf 74 an, beobachtete aber bereits einige Abweichungen von dieser Grösse[2]). Ausser ihm fanden Paternò[3]), Bruni[4]) und Robertson[5]) für die Kohlenwasserstoffe, noch ausgeprägter für die Fettsäuren und aromatischen Säuren niedrigere Werte als 74 und überdies eine weitere Abnahme der Molekulardepression mit steigender Konzentration. Anderseits konnte Eykman bei verschiedenen Ketonen, Paternò bei mehrern schwachen Basen, Paternò sowie Robertson[6]) bei Estern mit mehr als einer Carboxalkylgruppe eine sehr hohe und mit der Konzentration steigende Gefrierpunktserniedrigung feststellen. Von Salzen wurde bisher nur das Jodkalium untersucht. Dasselbe ist nach Riesenfeld[7]) in gesättigter Phenollösung fast gar nicht dissociiert; doch steigt sein Äquivalentleitvermögen in Phenol mit abnehmender Konzentration stark an und zeigt dann das typische Verhalten eines schwachen Elektrolyten.

Aus den erwähnten Untersuchungen erhellt, dass man einen genauern Einblick in die Verhältnisse der Molekulardepression eines

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 208 (1889).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 509 (1889).

[3]) Atti Acc. dei Lincei Rendic. 1896. I. Sem. 70—78 [Referat Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 543 (1897).

[4]) Gaz. chim. ital. **28**, I, 249 (1898).

[5]) J. Lond. Chem. Soc. Trans. **83**, 1425 (1903); **85**, 1617 (1904); **87**, 1574 (1905); **89**, 567 (1906).

[6]) J. Lond. Chem. Soc. Trans. **87**, 1575 (1905).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 350 (1902).

Stoffs in Phenol nur gewinnen kann, wenn man die kryoskopischen Untersuchungen auf ein möglichst grosses Konzentrationsgebiet ausdehnt. Dementsprechend wurden bei allen untersuchten Stoffen zahlreiche Messungen bei allmählich steigender Konzentration ausgeführt, und zwar bei Tetramethylammoniumjodid, Dimethylaminchlorhydrid, Anilinchlorhydrid, Natriumacetat und dem Kalium- sowie dem Rubidiumsalz des Oximidodiketohydrindens. Es wurden also Salze von Basen und Säuren verschiedener Stärke gewählt. Die Messungen wurden in der bekannten Weise mit dem Beckmannschen Apparat ausgeführt[1]), unter Benutzung eines elektromagnetisch betriebenen Rührers. Alle Salze waren trocken, hygroskopische Salze über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant gemacht worden.

Es wurden nachstehende Bezeichnungen benutzt:

p = die in 100 g Lösungsmittel befindliche Substanzmenge;

K = die auf 100 g Lösungsmittel bezogene molekulare Gefrierpunktserniedrigung, nach Eykman (loc. cit. S. 203) mit 74 angenommen;

Δ = die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung;

M = Molekulargewicht;

$i = \frac{\text{berechnetes Molekulargewicht}}{\text{gefundenes Molekulargewicht}}$;

v = Anzahl Liter des Lösungsmittels, in denen ein Grammolekül der gelösten Substanz enthalten ist; $v = \frac{M}{10\,dp}$;

d = spezifisches Gewicht des Phenols 1·058, Mittelwert nach Kopp bei 32·9° (d = 1·0597) [Lieb. Ann. **95**, 313 (1855)], sowie nach Ladenburg bei 46° (d = 1·0561) [Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1867 (1874)].

Tetramethylammoniumjodid. M (ber.) = 201·1.

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·2051	92·7	0·112	135·5	1·48
0·4886	38·9	0·252	143·5	1·40
0·8304	22·9	0·409	150·2	1·34
1·5550	12·3	0·700	163·9	1·23
2·322	8·18	1·002	171·5	1·17
3·336	5·70	1·390	177·6	1·13
4·003	4·75	1·622	182·6	1·10
4·659	4·08	1·859	185·4	1·08
5·396	3·52	2·115	188·8	1·07
6·232	3·05	2·440	189·0	1·06

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 1902.

p	v	Δ	M (gef.)	i
7·075	2·67	2·742	190·0	1·05
7·907	2·40	3·062	191·1	1·05
9·032	2·10	3·498	191·5	1·06
10·965	1·73	4·295	188·9	1·07
11·927	1·59	4·762	185·3	1·08

Dimethylaminchlorhydrid. M (ber.) = 81·5.

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·3350	23·0	0·359	69·1	1·18
0·7000	11·0	0·703	73·7	1·10
1·048	7·35	1·001	77·5	1·05
1·411	5·46	1·320	79·1	1·03
2·380	3·24	2·148	82·0	0·99
3·282	2·35	2·921	83·1	0·98
4·064	1·90	3·642	82·6	0·99
5·375	1·43	4·916	80·9	1·01
6·567	1·17	6·121	79·4	1·03
7·948	0·97	7·705	77·6	1·05
9·309	0·83	9·408	73·2	1·11

Anilinchlorhydrid. M (ber.) = 129·6.

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·2497	49·0	0·144	128·3	1·01
0·4194	29·2	0·241	128·8	1·01
0·6263	19·6	0·356	129·2	1·00
0·8989	13·6	0·505	131·7	0·98
1·340	9·14	0·719	137·9	0·94
1·874	6·54	0·941	147·3	0·88
2·382	5·14	1·171	150·5	0·86
2·962	4·32	1·419	154·4	0·84
3·662	3·34	1·708	158·7	0·82
4·243	2·89	1·959	160·3	0·81
4·906	2·50	2·239	162·1	0·80
5·637	2·17	2·547	163·8	0·79
6·379	1·92	2·848	165·7	0·78
7·215	1·70	3·217	166·0	0·78
8·905	1·38	3·916	168·3	0·77
11·510	1·06	4·988	170·8	0·76

Natriumacetat. M (ber.) = 82·1.

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·1815	41·8	0·288	46·6	1·75
0·2628	29·5	0·407	48·8	1·66
0·3771	20·5	0·517	54·0	1·51
0·4756	16·3	0·612	57·5	1·43
0·5804	13·3	0·717	59·9	1·37
0·6824	11·4	0·817	61·8	1·33

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·7868	9·68	0·917	63·5	1·30
0·8905	8·70	0·014	65·0	1·27
1·017	7·62	1·132	66·5	1·23
1·130	6·86	1·247	67·1	1·22
1·315	5·89	1·430	68·0	1·20
1·513	5·12	1·612	69·5	1·19
1·750	4·43	1·844	70·2	1·16
2·013	3·85	2·068	72·0	1·14
2·298	3·37	2·315	73·5	1·11
2·604	2·98	2·514	76·7	1·06
2·930	2·65	2·767	78·4	1·04
3·268	2·37	2·984	81·0	1·01
3·610	2·15	3·224	82·9	0·99
gesättigt etwa 3·9	etwa 2·0	3·467	etwa 83·0	etwa 0·99

Kaliumsalz des Oximidodiketohydrindens, $C_9H_4NO_3K$. M (ber.) = 213·2.

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·2505	80·8	0·138	134·3	1·59
0·4524	44·6	0·239	140·1	1·52
1·075	18·8	0·471	168·9	1·26
1·077	18·7	0·472	168·8	1·26
1·237	16·2	0·548	167·0	1·28
1·353	14·9	0·639	156·7	1·36

Bei einer Konzentration $p = 1·681$ trat oberhalb des Gefrierpunkts eine Abscheidung der roten Kristalle des Phenoladditionsprodukts ein. Die Sättigungskonzentration bei der Gefrierpunktstemperatur ist also $> 1·35$ und $< 1·68\,\%$.

Rubidiumsalz des Oximidodiketohydrindens, $C_9H_4NO_3Rb$. M (ber.) = 259·5.

p	v	Δ	M (gef.)	i
0·2021	118	0·104	143·8	1·80
0·4666	52·5	0·220	156·9	1·65
0·7809	31·5	0·345	167·5	1·55
1·098	22·5	0·467	174·0	1·49
1·413	17·5	0·617	169·5	1·53
1·672	14·6	0·759	163·0	1·59
2·121	11·5	1·045	150·2	1·73
2·518	9·74	1·240	150·3	1·73
2·794	8·75	1·357	152·4	1·70
gesättigt etwa 2·8	etwa 0·011	1·360	etwa 152·4	etwa 8·7

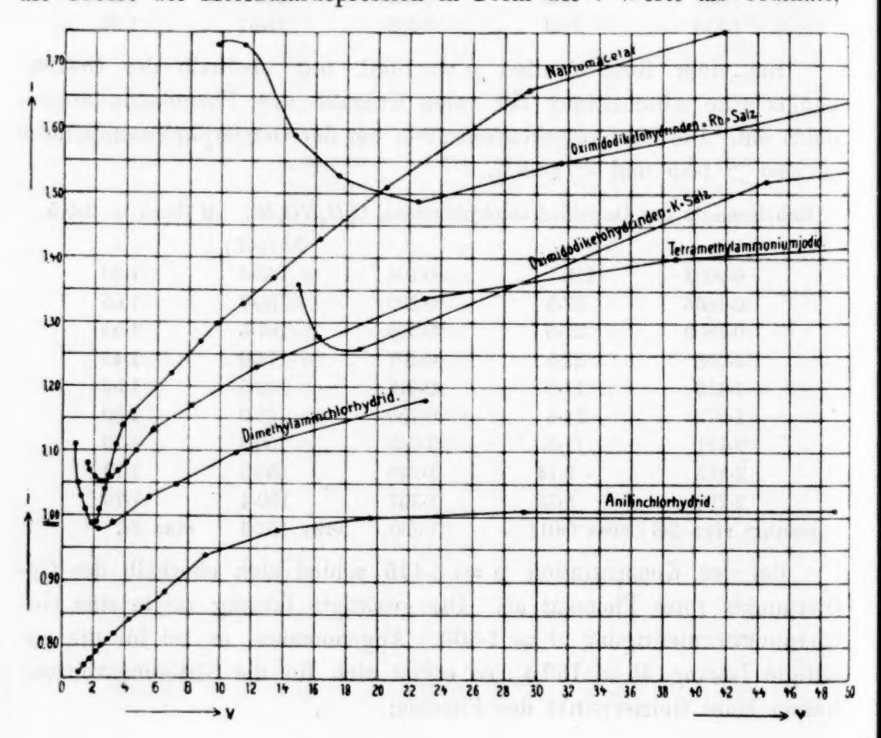
Bei der Konzentration $p = 3·446$ schied sich oberhalb des Gefrierpunkts rotes Phenolat ab. Die gesättigte Lösung zeigte eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 1·360$. Angenommen, es sei für die gesättigte Lösung $M = 152·4$, so ergibt sich für die Sättigungskonzentration beim Gefrierpunkt des Phenols:

$$p = \frac{M\Delta}{K} = \frac{152{\cdot}4\,.\,1{\cdot}360}{74{\cdot}0} = 2{\cdot}804\,.$$

Die i-Werte sind, besonders bei den für kryoskopische Bestimmungen üblichen Verdünnungen, für Natriumacetat, Tetramethylammoniumjodid, Dimethylaminchlorhydrid fast = 1, bei Anilinchlorhydrid etwas geringer, wie folgende Tabelle zeigt:

	$v = 10$	$v = 5$	$v = 3$
	i	i	i
Natriumacetat	1·30	1·16	1·08
Tetramethylammoniumjodid	1·20	1·11	1·06
Dimethylaminchlorhydrid	1·08	1·02	0·99
Anilinchlorhydrid	0·93	0·85	0·82

Das bedeutet also: die Salze starker und mittelstarker Säuren sind in Phenol monomolekular gelöst und höchstens, wie Anilinchlorhydrid, in geringem Grade polymerisiert. Doch ändern sich die i-Werte merklich mit der Verdünnung. Um diese Beziehungen besser übersehen zu können, möge eine graphische Darstellung derselben folgen, wobei die Grösse der Molekulardepression in Form der i-Werte als Ordinate,



die Grösse der molekularen Konzentration durch die Verdünnungsgrade, ausgedrückt durch v, als Abszisse aufgetragen wird.

Aus den Molekulardepressionskurven geht hervor, dass namentlich die Salze schwacher Säuren [Essigsäure $k = 10^{-5} . 1{\cdot}86$[1]; Oximidodiketohydrinden $k = 10^{-6} . 1{\cdot}8$[2]] in stärkern Verdünnungen eine weit höhere Molekulardepression zeigen, als dem Normalwert (i = 1·0) entspricht. Mit wachsender Konzentration streben dann diese Grössen zunächst dem Einswert zu. Diese Eigenschaft der Salze schwacher Säuren, in stärkern Verdünnungen abnorm hohe Molekulardepressionen zu zeigen, die mit wachsender Konzentration abnehmen, kann in erster Linie nicht der elektrolytischen Dissociation zugeschrieben werden. Denn das Tetramethylammoniumjodid, das Salz einer starken Base mit einer starken Säure, zeigt bei gleichen Verdünnungen erheblich geringere i-Werte als z. B. das Natriumacetat. Auch Riesenfelds Versuche[3]) sprechen dafür, dass selbst starke Elektrolyte wie Jodkalium in Phenol nur schwach dissociiert sind. Es ist daher anzunehmen, dass die hohen i-Werte bei Salzen von schwachen Säuren bei starken Verdünnungen hauptsächlich auf einem Vorgang beruhen, der der Hydrolyse analog ist, also auf einer „Phenolyse". Walden und Centnerszwer[4]) hatten ähnliche Ergebnisse bei Siedepunktsbestimmungen des leicht hydrolysierbaren Ferrichlorids in Pyridin und nahmen hier ebenfalls eine „Hydrolyse" an. Bruni und Manuelli[5]) wiesen die „Hydrolyse" des Antimonbichlorids durch Acetamid und Formamid nach.

Während nun die Kurve des Natriumacetats bei steigender Konzentration einen stetigen Fall der Molekulardepression zeigt, lassen besonders die Kurven der beiden Salze des Oximidodiketohydrindens eine bemerkenswerte Abweichung erkennen. Die Molekulardepression fällt mit wachsender Konzentration bis zu einem Minimum; steigt dann aber bei noch höherer Konzentration wieder an, bis die Lösung nahezu gesättigt ist. Dieser Wiederanstieg der Molekulardepression bei konzentrierten Lösungen steht zweifellos mit einem der Hydratation analogen Vorgang, also mit einer Bildung von Phenolaten oder einer „Phenolatation" in Zusammenhang. Durch die chemische Bindung des Phenols wird ebenso wie durch die des Wassers bei der Hydratation

[1]) Walker u. Aston, J. Lond. Chem. Soc. **67**, 576 (1895); Lundén, Journ. Chem. Phys. **5**, 574 (1907).
[2]) Barth, Dissertation Würzburg 1901.
[3]) Loc. cit. S. 352.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 332 (1906).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 554 (1905).

nach Jones[1]), Getman[2]), Biltz[3]) und Smits[4]) die Lösung in bezug auf das umgebende Lösungsmittel konzentrierter und die *i*-Werte abnorm hoch. Dieser Einfluss der „Solvatation"[5]) auf die Molekulardepression macht sich nun aber bei konzentrierten Lösungen viel mehr geltend als bei verdünnten Lösungen, da bei letztern die absolute Masse des Lösungsmittels derart überwiegt, dass eine Verringerung der aktiven Masse desselben praktisch nicht in Betracht kommt. Die Grösse der Solvatation lässt sich, wie Jones und Getman, ferner auch Walden und Centnerszwer zeigten, berechnen; für Nichtelektrolyte ergibt sich dabei, dass die Beziehung zwischen i und v durch eine Hyperbel ausgedrückt ist, in welcher der Wert von i mit wachsender Verdünnung sich asymptotisch der Einheit nähert. Bei Elektrolyten dagegen, die Neigung zur Solvatation haben, muss der Verlauf der Kurve komplizierter sein. Die resultierende Kurve setzt sich aus der bei höherer Konzentration abfallenden Dissociations- und Hydrolysenkurve einerseits, anderseits aus der bei höherer Konzentration ansteigenden Solvatationskurve zusammen. Die Resultante muss also ein Minimum aufweisen, und zwar an dem Punkte, bei dem die mit steigender Konzentration wachsende Hydrat-, bzw. Phenolatbildung gerade der sich vermindernden Dissociation und Hydrolyse, bzw. Phenolyse das Gleichgewicht hält. Dieser für Elektrolyte, soweit sie zur Solvatation neigen, typische Kurvenverlauf, den namentlich die Salze des Oximidodiketohydrindens, weniger ausgeprägt das Dimethylaminchlorhydrid, andeutungsweise auch das Tetramethylammoniumjodid zeigen, ist bisher von anderer Seite in phenolischer Lösung noch nicht beobachtet worden. Analoge Erscheinungen sahen Jones und Getman, Biltz sowie Smits in wässerigen Lösungen, Walden und Centnerszwer bei Silbernitrat in Pyridin[6]), sowie bei Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd[7]). Dass in letzterm Falle in der Tat eine Association des gelösten Salzes mit Schwefeldioxyd stattfindet, konnten Walden und Centnerszwer durch die Isolierung einer festen Verbindung $KJ.SO_2$ belegen. Auch bei den beiden kryoskopisch untersuchten Salzen des Oximidodiketohydrindens

---

[1]) Am. Chem. J. **23**, 89 u. 512 (1900).

[2]) Jones u. Getman, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 244 (1903); **49**, 385 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185 (1902).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 385 (1901); **51**, 33 (1905).

[5]) Vgl. Walden u. Centnerszwer, loc. cit. S. 338.

[6]) Loc. cit. S. 331 u. 336.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 578 (1901). **55**, 338 (1906).

gelang es, Additionsprodukte mit Phenol zu isolieren. Die Phenoladditionstendenz der Alkalisalze des Oximidodiketohydrindens nimmt (ebenso wie die Löslichkeit in Phenol) mit steigendem Atomgewicht, bzw. mit Zunahme des positiven Charakters des Metalls zu. Das Lithiumsalz ist sehr wenig in Phenol löslich und bildet überhaupt kein beständiges Additionsprodukt. Am beständigsten sind dagegen das Rubidium- und Cäsiumphenolat, die beide zwei Moleküle Phenol enthalten. Das Natrium- und Kaliumsalz stehen zwischen beiden Extremen. Aus der grössern Neigung zur Phenolatation erklärt es sich wohl, dass beim Rubidiumsalz das Minimum weiter von der Abszissenachse entfernt liegt als beim Kaliumsalz.

Bei der Kurve des Anilinchlorhydrids, des Salzes einer starken Säure mit einer schwachen Base (Anilin $k = 10^{-6}.4{\cdot}6$)[1], entspricht die Molekulardepression in verdünnten Lösungen dem Normalwert; bei höhern Konzentrationen dagegen fällt der i-Wert andauernd, bis er bei $v = 1$ etwa 0·75 beträgt. Es ist das Nächstliegende, diese Erscheinung durch die Annahme einer partiellen Association der Salzmoleküle untereinander oder einer „Autokomplexbildung“[2]) zu erklären. Das Verhalten des Anilinchlorhydrids in bezug auf die Molekulardepression ist dem Verhalten der organischen Säuren in Phenol analog[3]), während das Anilin selbst in Phenol eine mit der Konzentration steigende Molekulardepression gibt[4]). Beim Anilinchlorhydrid scheint demnach der stark negative Teil des Moleküls so vorwiegend im Sinne einer Autokomplexbildung sich geltend zu machen, dass der Einfluss des sehr schwach positiven Anilins in der Richtung einer Phenolatation nicht zum Ausdruck gelangt. Bei Dimethylaminchlorhydrid übertrifft dagegen bei stärkern Konzentrationen der die Phenolatation begünstigende Einfluss der stärkern Base (Dimethylamin $k = 10^{-4}.7{\cdot}4$)[5]) den polymerisierenden Effekt des negativen Teils des Moleküls.

Bei der Deutung der Resultate kryoskopischer und ebullioskopischer Untersuchungen von Salzlösungen hat man demnach mit einer ganzen Reihe von Faktoren zu rechnen. In verdünnten Lösungen wird die Molekulardepression ausser durch elektrolytische Dissociation namentlich

---

[1]) Walker u. Aston, J. Lond. Chem. Soc. **67**, 576 (1895); Lundén, Journ. Chem. Phys. **5**, 574 (1907).

[2]) Vgl. Biltz, loc. cit. S. 217.

[3]) Vgl. Robertson, loc. cit.; Paternò, loc. cit.; Eykman, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 509 (1889).

[4]) Vgl. Paternò, loc. cit.

[5]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 297 (1894).

bei Salzen schwacher Säuren auch durch die Hydrolyse oder analoge Vorgänge erhöht, im speziellen Falle durch die „Phenolyse". In konzentrierten Lösungen anderseits führt die Solvatation oder hier die „Phenolatation", also die Addition des gelösten Salzes mit dem Lösungsmittel zu abnorm hohen, die Autokomplexbildung, also die Association mehrerer Moleküle des gelösten Salzes zu einem grössern Komplex, zu abnorm niedrigen Werten der Molekulardepression.

Herrn Geheimrat Prof. A. Hantzsch danke ich für das lebhafte Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Leipzig, März 1911.

Über den osmotischen Druck der Kolloide.

Dritte Mitteilung: Weitere Beiträge zur Dialyse und Osmose von Farbstofflösungen.

Von

Wilhelm Biltz.

(Nach Versuchen von **F. Pfenning.**)

(Eingegangen am 2. 4. 11.)

Die letzte Mitteilung[1]) über den vorliegenden Gegenstand umfasste den Nachweis der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes für einige Lösungen gereinigter Farbstoffe und brachte des weitern Messungen über die spezifisch kolloidchemischen Sonderheiten, die diese Stoffe unbeschadet ihres normalen Verhaltens in reinem Zustande unter dem Einfluss zugefügter Fremdelektrolyte, des Alters der Lösungen, der Konzentration und der Temperatur aufweisen. So bilden dieselben Stoffe, die elektrolytisch dissociiert, als Ionen, den Gesetzen der verdünnten Lösungen folgen können, unter Umständen mit wachsender Association ultramikroskopisch diagnostizierbare kolloidale Systeme; es wurde der Übergang aus dem Gebiete der wahren Lösungen zu den optisch inhomogenen Gebieten verfolgt und einige Bedingungen dieses Übergangs gemessen. So war denn, wie sich ein Leser dieser Mitteilung ausdrückte, bei der Frage ob Kolloid oder Elektrolyt in diesem Falle das „entweder — oder“ durch ein „sowohl als auch“ zu ersetzen.

Der Nachweis, dass es nicht dialysierfähige Farbstoffmoleküle und Farbstoffionen gibt, zeigte an, dass im Sinne von Graham als Kolloide nicht nur solche Stoffe aufzufassen sind, die ein der Dialyse unfähiges, grosses Aggregat kleiner Moleküle bilden, sondern auch solche, deren eigene Molekulargrösse selbst bereits ein Passieren der Membran unmöglich macht, ohne dass eine Polymerisation notwendig wäre. Ist dieser Nachweis, der zunächst nur für einige Beispiele erbracht war, einer Verallgemeinerung fähig, so muss offenbar die Dialysierfähigkeit von Farbstoffen im Zusammenhang mit der Grösse ihrer Moleküle stehen, dergestalt, dass Farbstoffe mit einem im chemischen Sinne kleinen Mo-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 481 (1910).

lekül die Membran passieren, während solche mit grossem Molekül zurückgehalten werden. Dies zu prüfen, war die erste, aus den Ergebnissen unserer frühern Arbeit erwachsende Aufgabe.

Eine weitere Aufgabe war die folgende: Für die Deutung der osmotischen Druckgrössen der gereinigten Farbstoffe gegenüber reinem Wasser und gegenüber gleichleitendem Aussenwasser, sowie der eigenartigen bei der Osmose auftretenden Leitfähigkeitsverschiebungen waren am Kongorot eingehender diskutierte Erklärungsmöglichkeiten in Vorschlag gebracht worden, die sich etwa in folgende zwei Sätze zusammenfassen lassen. I. Ein Elektrolyt mit einem grossen („kolloidalen“, d. h. nicht dialysierfähigen) Ion, im vorliegenden Falle dem Farbstoffion, wirkt innerhalb einer Membran, welche nur diese Ionengattung zurückhält, nur durch die Anwesenheit eben dieser Ionengattung, nicht aber durch die Ionen, für welche die Membran permeabel ist, selbst dann nicht, wenn sie in Wirklichkeit die Membran gar nicht passieren, sondern durch die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Riesenionen daran verhindert werden. II. Wird ein Elektrolyt vorliegender Gattung gegen eine gleichleitende Aussenlösung eines Elektrolyten mit lauter dialysierfähigen Ionen dialysiert, so muss Elektrolyt von aussen in die Innenlösung einwandern, bis Isotonie hinsichtlich der dialysierfähigen Ionen eintritt. Es befinden sich nunmehr innerhalb der osmotischen Membran Ionen im selben Betrage, wie ausserhalb, und ausserdem elektrisch geladene Massenteilchen, die nicht dialysierbar sind; die Leitfähigkeit im Innern wächst also während der Dialyse in dem Masse, wie ursprünglich nicht dialysierfähige Ionen in ihr vorhanden waren. — Beide Sätze schienen sich für den Fall des Kongorots gut zu bewähren, weshalb von einer andern mit der Bildung partieller Association rechnenden Annahme einstweilen abgesehen wurde. Immerhin schien mir eine weitere Prüfung erwünscht, und einer solchen hat in der Tat nur der zweite der genannten Sätze standgehalten, ohne dass freilich durch das Aufgeben des ersten das Wesentliche unserer damaligen Ergebnisse, der Nachweis nicht dialysierfähiger Farbstoffmoleküle und -ionen und deren osmotische Wirkung im Sinne des Boyleschen Gesetzes, oder das Kapitel über die osmotischen Eigenschaften von Farbstofflösungen, die als spezifische Kolloideigenschaften angesehen werden, Einbusse erlitten hätte. Als Ausgangsmaterial für die weitern Versuche boten sich zum Vergleiche mit dem Kongorot, dem Natriumsalz einer Disulfosäure, die Farbsalze dar, die sich von Mono-, Tri- und Tetrasulfosäuren ableiten. Es traf sich, dass die Bearbeitung der zuerst skizzierten Aufgabe: Prüfung der Dialysierfähigkeit

der Farbstoffe im Zusammenhange mit der Grösse ihres chemischen Moleküls, die genauere Untersuchung eben dieser verschieden stark sulfurierten Farbstoffe forderte. Das Folgende wird also in seinem zweiten Teile an neuem, experimentellem Material im wesentlichen den Lösungszustand der Natriumsalze ein- bis vierbasischer Sulfosäuren betreffen.

I. Über die Dialysierbarkeit der Farbstoffe.

Einen Einblick in die Frage, von welchen Faktoren es abhängt, ob ein Farbstoff dialysierbar ist oder nicht, gestattet das bisher vorliegende Versuchsmaterial[1]) nur in unvollkommenem Masse. Ist nun, wie dies die Dialysierunfähigkeit grosser Farbstoffeinzelmoleküle und Farbstoffionen nahegelegt hatte, diese „Kolloidnatur" eines Farbstoffs schon erzielbar lediglich durch seine Molekulargrösse in chemischem Sinne, so musste sich bei der Anordnung der Farbstoffe nach ihrer Molekulargrösse und nach ihrer Dialysierfähigkeit die gleiche Reihenfolge ergeben. Der Begriff „Molekulargrösse" ist hier nicht als identisch mit dem des Molekulargewichts zu fassen, sondern mehr im Sinne der Raumerfüllung, also u. a. nach der Anzahl der Atome im Molekül. Ferner war von vornherein anzunehmen, dass diese Molekulargrösse auch konstitutiv beeinflusst wird, ähnlich, wie die elektrolytische Beweglichkeit der Ionen nicht nur von der Atomanzahl und -art, sondern auch von ihrer Anordnung abhängt.

Die Versuche unserer Vorgänger und unsere eigenen sind in einer 124 Farbstoffe umfassenden Tabelle niedergelegt, die in dem „Gedenkboek van Bemmelen[2])" veröffentlicht worden ist. Da diese Statistik bereits auszugsweise in die Lehrbuchliteratur[3]) übergegangen ist, so ist hier eine nochmalige Wiedergabe um so weniger nötig. Als Ergebnisse mögen die folgenden hervorgehoben werden. Beträgt die Anzahl der Atome in einem Farbstoffmolekül bis ca. 45, so dialysiert der Farbstoff rasch; bei einem Gehalte von über 45 Atomen tritt eine geringe Verlangsamung ein; die Farbstoffe zwischen den Atomzahlen von etwa 55 bis 70 dialy-

---

[1]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1620 (1899); Teague und Buxton, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 479 (1907); Michaelis, Virchows Arch. f. Anat. u. Physiologie **179**, 195 (1905); Raehlmann, Pflügers Arch. **112**, 128 (1906); Freundlich und Neumann, Koll.-Zeitschr. **3**, 80 (1908); Höber, Koll.-Zeitschr. **3**, 76 (1908); Biochem. Zeitschr. **20**, 80 (1909); Pelet-Jolivet, Theorie des Färbeprozesses, Dresden, bei Th. Steinkopff, 1910. S. 30; Vignon, Compt. rend. **150**, 619 (1910); W. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2973 (1905).

[2]) W. Biltz und F. Pfenning, Gedenkboek van Bemmelen, 1910, S. 108.

[3]) Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie, II. Aufl., 1911. S. 281.

sieren nur wenig oder gar nicht; bei über 70 Atomen hört die Dialysierbarkeit auf. Als Beispiele können genannt werden:

Rasch dialysierende Farbstoffe:
- Nitrofarbstoffe mit 19 bis 47 Atomen.
- Basische Azofarbstoffe mit 30 bis 48 Atomen.
- Phtaleïne mit 37 bis 40 Atomen.

Mittelschnell dialysierende Farbstoffe:
- Tetrazofarbstoffe mit 51 bis 59 Atomen.
- Einige Rosanilinfarbstoffe mit 50 bis 64 Atomen.

Nicht dialysierende Farbstoffe:
- Benzidinfarbstoffe mit mehr als 70 Atomen.
- Thiazolfarbstoffe mit 64 Atomen.
- Rosanilinfarbstoffe mit mehr als 69 Atomen.
- Die Schwefelfarbstoffe.

Diese Regel gilt nur für die angewandten Versuchsbedingungen (Dialyse verdünnter Lösungen durch Pergament oder Kollodium bei Zimmertemperatur) und nicht ohne Einschränkung; eine solche konstitutiver Art wird gleich zu besprechen sein. Immerhin entspricht sie dem Sinne der Erwartung und erweitert im Verein mit den osmotischen Messungen das, worauf bereits Krafft, später Höber und neuerdings Vignon aufmerksam gemacht hatten, dass der kolloidale Charakter der Farbstoffe mit der Molekulargrösse „zusammenhänge". Die jetzige Feststellung fordert gewissermassen eine Identität beider Begriffe. Während man früher die hohe Molekulargrösse als Veranlassung für das Zusammentreten der Einzelmoleküle zu Kolloidpartikeln nahm, ist nunmehr das chemische Molekül selbst unter Umständen als Partikel zu betrachten, die nicht mehr die Membran zu durchdringen vermag. Es schliesst sich unser Befund anderweitigen Beobachtungen über die räumliche Verteilbarkeit gelöster oder vergaster Stoffe aufs beste an; so dem Bunsenschen Ausströmungsgesetz, dem Exnerschen Satze für die freie Diffusion der Gase und der besonders von Öholm bestätigten empirischen Regel über die freie Diffusion in Wasser gelöster Stoffe, an deren Stelle ganz neuerdings durch Herzog[1]) eine schärfere, deduzierte Beziehung gesetzt worden ist.

Durch den Nachweis der Undialysierbarkeit gewisser einfacher Farbstoffmoleküle wird natürlich keineswegs ausgeschlossen, dass neben diesen auch Molekularaggregate bestehen, die a fortiori der Dialyse um so unfähiger sind. Von welchen äussern Bedingungen diese Association abhängen kann, ist in der zweiten Mitteilung über den osmotischen

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 1003 (1910).

Druck der Kolloide gezeigt worden. Dass das Associationsvermögen fernerhin noch mit der chemischen Molekulargrösse Hand in Hand geht, dass also grosse Einzelmoleküle in einer besonders leichten gegenseitigen Verknüpfbarkeit ein die Diffundierbarkeit und Dialysierfähigkeit noch weiter hemmendes Moment in sich tragen, darf als äusserst plausibel gelten; man kann dies verstehen, wenn man berücksichtigt, dass die van der Waalssche Molekularattraktion mit wachsender Masse der Moleküle deren gegenseitige Unabhängigkeit einschränkt, und man kann es in dem Satze: „Wer hat, dem wird gegeben," prägnant fassen.

Von den konstitutiven Einflüssen tritt der der Häufung von Sulfogruppen klar zutage. Ähnlich, wie er die Löslichkeit der Farbstoffe verbessert, so wirkt er sehr deutlich verstärkend auf die Dialysierfähigkeit ein. Zunächst bei den Sulfosäuren der Malachitgrünreihe, die mit 70 bis 75 Atomen nach der ersten Regel gar nicht dialysieren sollten, die sich aber bei ihrem Gehalte von 2 bis 3 Sulfogruppen sämtlich als leicht dialysierbar erwiesen. Ferner bei dem Indulin Echtblau, das trotz seiner 70 bis 82 Atome als sulfurierter Farbstoff stark dialysiert. Zwischen Farbstoffen nahezu gleicher Molekulargrösse verursacht der Gehalt an Sulfogruppen, zwischen Farbstoffen mit gleicher Anzahl von Sulfogruppen die verschiedene Atomzahl charakteristische Unterschiede:

	Atomzahl	Sulfogruppen	dialysiert
Alkaliblau 6 *B*	76	1	nicht
Echtsäureviolett 10 *B*	78	2	stark
Tuchrot *GA*	53	1	nicht
Croceïnscharlach 7 *B*	57	2	mässig stark
Säurefuchsin *S*	52	3	stark
Wasserblau 6 *B*	84	3	mässig stark

Eine bemerkenswerte, vielleicht aber nur äusserliche Analogie besteht hier mit den Regeln, die Bredig bezüglich der konstitutiven Einflüsse auf die Beweglichkeit organischer Ionen aufgestellt hat. Danach wirkt, dort wie hier, Molekularvergrösserung verlangsamend, und die Anwesenheit von Sulfogruppen beschleunigend.

Die Frage nach der Dialysierbarkeit der Farbstoffe kann möglicherweise Beziehungen zum praktischen Färben gewinnen, und das wäre um so erfreulicher, als bisher ja die Stimme der Kolloidchemiker von der Technik des Färbens her kaum ein Echo hat finden können, was bei der Feinhörigkeit unserer Industrie für akademisches Forschen sicherlich nicht ihre Schuld gewesen ist. Herr Dr. E. Haussmann von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation machte mich auf Grund unserer Tabelle in der van Bemmelen-Festschrift darauf aufmerksam,

dass man wahrscheinlich die Egalisierfähigkeit von Wollfarbstoffen durch die Geschwindigkeit des Dialysierens messen kann. Als Mass für die Egalisierfähigkeit in der Technik gilt die Geschwindigkeit, mit der der Farbstoff von der gefärbten Faser in kochendem, farbstofffreiem, schwefelsaurem Bade auf mitgekochte ungefärbte Faser überkocht, bis beide Fasern gleich tief gefärbt erscheinen. In der Tat ist dies ja ein Diffusionsprozess, und der Parallelismus zwischen der technischen Egalisierprobe und der Dialysierfähigkeit bestätigt dies durchaus, wie aus den mir von Herrn Haussmann gütigst mitgeteilten Belegen hervorgeht. „So sind sämtliche substantive Farben mit der einzigen Ausnahme des Chrysophenins so gut wie nicht dialysierbar, und ebenso ist ihr Egalisierungsvermögen beim Färben in sauerem Bade auf Wolle absolut ungenügend. Dagegen egalisieren unter den sauern Farben Naphtolgelb, Orange II, Tartrazin, Echtsäureviolett 10 *B*, Patentblau V, Guineagrün *B* hervorragend gut und dialysieren dementsprechend auch rasch. Tuchrot *GA* und 2 *B*, die nicht, bzw. schwer dialysieren, dürfen auch nicht in schwefelsaurem Bade kochend gefärbt werden; ebenso Echtrot *A*, das langsam dialysiert und auch vorsichtig gefärbt werden muss. Bordeaux B extra dialysiert mässig rasch und lässt sich dementsprechend auch noch in schwefelsaurem Bade ohne besondere Vorsichtsmassregeln färben, ohne aber zu den eigentlichen Egalisierfarben gerechnet werden zu können. Die Gruppe der sauren Schwarz, z. B. Palatinschwarz, Säureschwarz *B*, Wollschwarz *GR*, Naphtylaminschwarz 4 *B* zeichnen sich durch geringes Dialysiervermögen aus. Damit steht im Einklang, dass keiner dieser Farbstoffe beim Färben in kochend schwefelsaurem Bade egalisiert.“ Mir war schon früher aufgefallen, dass Tuchrot *GA* als Monosulfosäure nicht dialysiert und mässig egalisiert, während das disulfurierte Eosamin *B* und die disulfurierten Ponceau beide Eigenschaften besitzen. Indessen scheint nach fachmännischer Auskunft beim technischen Färben eine Beeinflussung durch die Sulfogruppe in dem Umfange nicht wahrgenommen worden zu sein, wie sie für die Dialysierbarkeit gilt. Eine weitere Förderung könnte diese Frage offenbar durch Dialysier- oder Diffusionsversuche erfahren, die sich den Bedingungen der Praxis, besonders den in der Praxis verwendeten Temperaturen enger anschliessen, als das bei den unsern der Fall war.

Was die Färbevorgänge, soweit sie als Adsorptionsvorgänge erkannt sind, anbetrifft, so sei mir in diesem Zusammenhange nachträglich die Bemerkung gestattet, es möchte in der leichten Associationsfähigkeit der Farbstoffmoleküle, wie sie aus Mitteilung II hervorging, ein Umstand erblickt werden, der die Irreversibilität vieler einschlägiger Ad-

sorptionserscheinungen erklärt, somit also das Echtfärben ermöglicht. Vermindert im Verlaufe des Adsorptionsvorgangs die Polymerisation der Farbstoffmoleküle mit oder ohne Miteinbeziehung der Fasersubstanz die Wiederabgabe des färbenden Stoffs, so hätte man darin den oft gesuchten sekundären Prozess, der dem ersten, erwiesenermassen oft reinen Adsorptionsvorgange folgt.

II. Über den osmotischen Druck verschieden hoch sulfurierter Farbstoffe.

Der Einfluss der Sulfogruppe auf die Dialysierbarkeit und die Frage nach der sichern Deutung der osmotischen Messungen gegenüber reinem Wasser und gleichleitendem Aussenwasser beanspruchten, wie einleitend dargelegt, in gleicher Weise die genaue Prüfung des osmotischen Druckes einer Reihe von Sulfofarbstoffen. Als Ausgangsmaterialien dienten die monosulfurierten Farbstoffe Orange *TA* extra und Tuchrot *GA*, das dreifach sulfurierte Brillantkongo und die beiden tetrasulfurierten isomeren Farbstoffe Kongoreinblau und Chicagoblau 6*B*. Diese Farbstoffe wurden uns von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Vor der Verwendung bedurften sie sämtlich einer Befreiung von anorganischen Salzen, die sich als ziemlich schwierig erwies und auch nicht immer zu einem vollen Erfolg führte. Manchmal musste man sich mit einer Definierung des Präparates auf einige Prozente Verunreinigung hin begnügen. Von einer unmittelbaren Verwendung im technischen Sinne reiner Farbstoffe für feinere kolloidchemische Untersuchungen muss abgeraten werden, da sie bisweilen ein Drittel und mehr Fremdsubstanz enthalten.

Die nächstliegende Methode zur Reinigung ist natürlich die Dialyse; indessen kann sie, wie schon früher bemerkt, nur mit Vorsicht gebraucht werden, da es fast dem Zufall überlassen bleibt, ob die Zeitdauer der Dialyse so getroffen wird, dass nur die fremden Salze entfernt werden, aber nicht das Farbsalz selbst chemisch zerlegt wird. Denn wenn auch manche Lösungen hierher gehöriger Farbstoffe an sich eine Zersetzung durch Wasser nicht wahrnehmen lassen, so tritt doch unter den dieser Zersetzung so überaus günstigen Bedingungen der Dialyse Spaltung ein, indem die anorganischen Produkte der Hydrolyse als leicht dialysierbar die Membran passieren, während das zerlegte Farbsalz zurückbleibt. Es findet ständig eine Spaltung bei einer gewissermassen unendlich geringen Konzentration des Farbstoffs (der Farbstoffgehalt des Aussenwassers ist Null) statt. Auf diesen hydrolytischen Vorgang wird bei der Besprechung der quantitativen Osmoseversuche

noch eingegangen werden. Hier sei als Beleg die präparative Erfahrung von Krafft und Preuner[1]) herangezogen, die während der Dialyse von Benzopurpurin und Azoblau bei 85° im Aussenwasser deutlich anorganische Substanz, und zwar Alkali, nachweisen konnten.

In gleicher Weise behinderte die Hydrolysierbarkeit der Farbstoffe die Versuche, das Farbsalz aus den häufig von Fremdstoffen leichter zu reinigenden freien Farbsäuren wiederzugewinnen. Denn es reagierte die isolierte freie Farbsäure mit der theoretisch notwendigen Menge freien Alkalis nur unvollkommen.

Orange *TA* extra ist ein unsymmetrischer Disazofarbstoff aus Benzidin, Rohkresol und 1 Naphtylamin-4-sulfosäure

$$\left.\begin{array}{r} OH.CH_3.C_6H_3-N=N \\ NH_2.SO_3Na.C_{10}H_5-N=N \end{array}\right> C_{12}H_8$$

vom Molekulargewicht 559. Zur Bestimmung der Asche wurde hier, wie später, der Farbstoff durch gelindes Glühen zerstört, der Glührückstand mit heissem Wasser ausgezogen, der Rest für sich völlig verascht, der Eindampfrückstand des Extraktes mit der Asche vereinigt und das Gemisch zur Gewichtskonstanz gebracht. Die Asche betrug 57·4 % (ber. 12·7 %) und bestand aus Na, SO_4, Cl und Spuren von K.

Zur Reinigung wurden 20 g Farbstoff in 500 ccm siedenden Wassers gelöst, die Lösung heiss filtriert und der Abkühlung überlassen. Der beim Erkalten ausgeschiedene Farbstoff liess sich leidlich gut absaugen und mit kaltem Wasser waschen. Nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen bei 105° gab er nachstehende Werte:

	Gef.	Ber. nach $C_{29}H_{22}N_5O_4SNa$
Asche	14·4 % (Na, SO_4, Spur Cl)	12·7 %
H_2SO_4	19·4 % [2])	17·6 %

Tuchrot *GA*.

Konstitution: $N-C_6H_4CH_3$ (‖ N, gebunden an einen Benzolring mit CH_3, dessen N über $N=N$ mit einem Naphthalinring mit SO_3Na verknüpft ist)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1621 (1899).

[2]) Zur Bestimmung des SO_3-Gehaltes wurde der Farbstoff hier wie im folgenden mit Soda eingeschmolzen und durch Zugabe von Salpeter vorsichtig verbrannt. Der wässerige Extrakt wurde auf $BaSO_4$ hin verarbeitet und der Schwefelgehalt der Farbstoffe als H_2SO_4 berechnet.

Molekulargewicht 482. Der technische Farbstoff hinterliess 40·5 % aus *Na*, SO_4 und *Cl* bestehende Asche (ber. 14·7 %).

Die Reinigung erfolgte durch Auslaugen mit Wasser. 50 g des sehr schwer löslichen Farbstoffs wurden dreimal hintereinander mit je 100 ccm Wasser 30 Minuten lang bei 100° digeriert und durch Absaugen von dem die Hauptmenge der Fremdsalze enthaltenden Extrakt getrennt. Zuerst ging das Absaugen gut von statten; es erschwerte sich in dem Masse, in dem der zurückbleibende Farbstoff salzfreier wurde.

	Gef.	Ber. nach $C_{24}H_{19}N_4O_4SNa$
Asche	14·3 %	14·7 %
NaCl aus der Asche	0·38	—
H_2SO_4	19·1	20·3

Brillantkongo.

Konstitution: CH_3 CH_3

N = N   N = N

NH_2 NH_2

$NaSO_3$ SO_3Na SO_3Na

Molekulargewicht 826·5.

Zur Reinigung wurden 50 g aus 300 ccm heissen Wassers, wie beim Orange, umkristallisiert. Der gereinigte Farbstoff ist dunkelkirschrot, der technische heller rot.

	Gef.	Ber. nach $C_{34}H_{25}N_6O_9S_3Na_3$
Asche	25·5 %	25·8 %
NaCl aus der Asche	0·4	—
H_2SO_4	34·8	35·6

Kongoreinblau:

Konstitution: CH_3O OCH_3

N = N   N = N

NH_2 OH   OH NH_2

$NaSO_3$ SO_3Na $NaSO_3$ SO_3Na

Molekulargewicht 993. Das technische Präparat hinterliess 70·7 % aus *Na*, SO_4 und viel *Cl* bestehender Asche (ber. 28·6 %). Umkristal-

lisieren und Auslaugen war bei der starken Löslichkeit des Farbstoffs untunlich.

Zur Reinigung dialysierte man eine Lösung von 50 g in 300 ccm Wasser drei Tage lang in grossen Kollodiumsäcken. Zum Unterschiede gegen den Versuch in kleinem Massstabe (vgl. Gedenkboek van Bemmelen) war hier im Anfang starker Farbstoffdurchgang wahrnehmbar. Nach $1^1/_2$ Tagen war bei häufigem Wasserwechsel das Aussenwasser ziemlich farblos und nach weitern $1^1/_2$ Tagen ziemlich frei von SO_4 und Cl. Die Analyse des zum Trocknen gebrachten blauen, oberflächlich metallisch glänzenden Farbstoffs zeigte, dass bereits in einigem Umfange eine hydrolytische Zersetzung eingetreten war, die sich auffallenderweise auch auf den Sulfogehalt des Farbstoffs erstreckte.

	Gef.	Ber. nach $C_{34}H_{27}O_{16}N_6S_4Na_4$
Asche	26·1 % (Na, SO_4, wenig Cl)	28·6 %
H_2SO_4	35·6 %	39·5 %

Chicagoblau $6B$ ist dem vorigen isomer:

CH_3O OCH_3

N N

NH_2 OH N N OH NH_2

$NaSO_3$ SO_3Na

SO_3Na SO_3Na

Der technische Farbstoff hinterliess 77·2 % Asche (Na, SO_4, Cl) gegen 28·6 % berechnet.

Die Reinigung erfolgte, wie beim Kongoreinblau, durch Dialyse einer Lösung von 50 g in 400 ccm Wasser. Auch hier zeigte sich im Gegensatze zu den Versuchen in kleinem Massstabe anfänglich Farbstoffabgabe.

		Gef.	Ber. wie oben
Präparat I	Asche	27·2 % (Na, SO_4, Spur Cl)	28·6 %
Präparat II	H_2SO_4	38·5 %	39·5 %

Angewandt wurde Präparat I.

Zur Untersuchung des Lösungszustandes dieser Farbstoffe wurden Leitfähigkeitsmessungen, osmotische Messungen gegen reines Wasser und gegen gleichleitendes Aussenwasser, sowie ultramikroskopische Prüfungen angestellt.

Leitfähigkeitsmessungen.

Die Ausführung der Messungen war die übliche. Als Ausgangslösung diente eine $^1/_{32}$-norm. oder die konzentrierteste bequem herstellbare Lösung, die im Leitfähigkeitsgefäss selbst verdünnt wurde. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers wurde überall berücksichtigt. Eine Kontrolle der systematischen Messungen lieferten die im Laufe der osmotischen Messungen an den dort verwendeten Lösungen ermittelten Werte, die, soweit sie vergleichbar waren, mit den hier beobachteten befriedigend stimmen. Der Vollständigkeit halber sind die molekularen Leitfähigkeiten des Kongorots aus der Mitteilung II hinzugezogen.

Tabelle 1.

Molekulare Leitfähigkeit von Farbstoffen bei 25°.

v	Orange *TA* extra	Tuchrot *GA*	Kongorot	Brillant-kongo	Kongo-reinblau	Chicago-blau 6*B*
32	—	—	117	159	202	220
64	—	—	129	188	227	250
128	—	—	142	215	252	283
256	—	—	159	248	280	320
512	103	—	175	284	309	356
1024	115	84	192	315	340	395
2048	129	91	213	332	373	436
4096	143	91	—	348	410	483
8192	150	93	—	363	451	532
16384	—	100	—	—	—	—

Die Farbstoffe scheinen sich als Elektrolyte normal zu verhalten. Die Leitfähigkeitswerte in grösster Verdünnung liegen für die beiden ersten Stoffe, Salze von Monosulfosäuren, bei 100 bis 150; für Kongorot, als Salz einer Disulfosäure bei 213, für Brillantkongo, das Salz einer Trisulfosäure bei 363, und für die beiden Salze von Tetrasulfosäuren, Kongoreinblau und Chicagoblau, bei 451 bis 532. Von diesen letzten beiden dürften die Werte für Chicagoblau, da das Präparat reiner ist, höhere Zuverlässigkeit beanspruchen. Die Ostwald-Waldensche Regel über den Abfall der Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung bestätigt sich indessen, wo sie der Prüfung zugänglich ist, nur beim Chicagoblau; beim Kongorot war schon früher auf die Abweichung hingewiesen.

$\lambda_{1024} - \lambda_{32}$

	Gef.	Ber.
Kongorot	38[1]	20
Brillantkongo	52	30
Chicagoblau	44	40

[1]) In Mitteilung II war irrtümlich 48 angegeben (S. 492).

Osmotische Messungen.

Die Versuchsanordnung zur Messung des osmotischen Drucks war in allen Stücken die gleiche, wie in der zweiten Mitteilung beschrieben. Die Versuchstemperatur betrug 25°. Die Lösungen wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, vor dem jeweiligen Versuch durch Aufkochen frisch bereitet und schnell mit fliessendem Wasser abgekühlt. Bei den Versuchen gegen gleichleitendes Aussenwasser verwendeten wir zur Einstellung der gewünschten Leitfähigkeit mit wenigen Ausnahmen, auf die im folgenden besonders hingewiesen wird, Natriumsulfat. Es vereinfachte sich so die Arbeitsweise, insofern die früher angewandte umständliche Gewinnung von salzhaltigem Dialysat aus den Farbstoffen selbst wegfiel. Während der Dauer der Versuche verdunstete eine merkliche Menge Aussenwasser. Es war dies früher und bei den ersten der folgenden Versuche nicht berücksichtigt worden; infolgedessen erscheinen bei den mit gleichleitendem Aussenwasser angestellten Versuchen die Endleitfähigkeiten des Aussenwassers etwas vergrössert. Bei den Versuchen mit reinem Wasser spielt bei den an sich kleinen Leitfähigkeitswerten eine solche Korrektur keine Rolle. Die Endkonzentrationen der Farbstofflösungen wurden zur Berechnung des Molekulargewichts stets besonders bestimmt, und zwar im Anfang sowohl durch kolorimetrischen Vergleich mit der Ausgangslösung, wie gewichtsanalytisch durch Eindampfen; später, da beide Methoden ständig übereinstimmende Zahlen gaben, nur kolorimetrisch. Als osmotischer Druck wurde, wie früher, jedesmal die maximale Steighöhe notiert. Dass dieser ein reeller Wert zukommt, zeigen inzwischen geäusserten Zweifeln gegenüber Versuche, die lange über die zur Einstellung nötige Zeit hinaus fortgesetzt waren. Ein Versuch mit einer 0·08%igen Brillantkongolösung erreichte gegenüber gleichleitendem Wasser den Scheitelpunkt der Kurve (Steighöhe : Zeit) mit 13·7 cm nach zwölf Stunden. Nach zwölf weitern Stunden war die osmotische Steighöhe nur um einen ganz geringen Betrag auf 13·4 gesunken. Die Versuchsanordnung liefert hier also wirkliche Endwerte, die nur mit allerdings ausserhalb der Beeinflussbarkeit liegenden Änderungen im Kolloid selbst, hier einer allmählichen Alterung, variieren. Gegenüber reinem Wasser, wo die Hydrolyse starke Veränderungen hervorruft, bleibt ein maximaler Wert demzufolge nur kurze Zeit konstant. Ein 0·10%ige Brillantkongolösung erreichte das Maximum mit 31·2 cm nach 8½ Stunden und fiel nach 12 weitern Stunden auf 27·5 cm. Bei dieser langen Versuchsdauer machte sich die Abspaltung osmotisch weniger wirksamen oder unwirksamen, abgebauten Farbsalzes auch äusserlich in einer merklichen Gelabscheidung geltend. Ganz allgemein

entsprach der Zersetzung der Farbstoffe gegenüber reinem Wasser eine Leitfähigkeitszunahme aussen.

In den folgenden Tabellen sind die früher üblichen Bezeichnungen gebraucht. Soweit sie nicht ohne weiteres verständlich sind, bedeutet p den osmotischen Druck in Zentimetern Wassersäule, M das Molekulargewicht, berechnet nach der Formel $M = \frac{846 \,.\, T \,.\, \text{Prozentgehalt}}{p}$, Δ_k die Zunahme der innern Leitfähigkeit während des Versuchs. Über die Bedeutung des Quotienten $\frac{k}{\Delta_k}$ wird weiter unten berichtet werden.

Tabelle 2.

Orange *TA* extra gegenüber gleichleitender Na_2SO_4-Lösung.

Nr.	Anfangskonz.	Anfangsleitfähigkeit . 10^{-4}		Endleitfähigkeit . 10^{-4}		p	$\Delta_k \cdot 10^{-4}$	Ultramikroskopischer Befund an den $0{\cdot}01\%$igen Lösungen	
		k_{innen}	k_{aussen}	k_{innen}	k_{aussen}			Anfangslösung	Endlösung
1	0·05%	1·00	1·01	0·923	1·06	$p \geqq$ kapillare Steighöhe	— 0·08	sehr zahlreiche, sehr kleine Tl. sehr lebhafte Bewegung	zahlreiche sehr grosse Teilchen; makroskopisch war die L. trüb
2	0·10	1·74	1·75	1·80	1·81		+ 0·06	wie Nr. 1; Spur Nebel	ebenso, nur grössere Teilchen; makroskopisch: trüb
3	0·10	1·68	1·68	1·76	1·76		+ 0·08	sehr zahlreiche Teilchen, deren Flimmern auffiel	sehr ungleichmässige Lösung mit flimmernden Teilchen; makrosk.: trüb

An einer besondern Probe technischen Farbstoffs wurde eine eingehende ultramikroskopische Prüfung vorgenommen. Die 0·01%ige Lösung erschien dem blossen Auge hellorange und schwach getrübt. Im Spaltultramikroskop[1]) zeigte die frische Lösung einen deutlichen Lichtkegel und ca. 1 Teilchen pro Quadrat des Okularquadratnetzes; grössere Teilchen waren nicht wahrnehmbar, ebensowenig ein Flimmern oder Funkeln der Teilchen. Als nach 24 Stunden dieselbe Lösung betrachtet wurde, zeigte sich ein unruhiges, von unzählbaren, teils gröbern, teils kleinern Teilchen erfülltes Bild. Die grössern Teilchen zeigten deutlich ein unruhiges Funkeln und Aufblitzen, wie es meines Wissens noch nicht bei derartigen Beobachtungen gesehen worden ist.

Brachte man die Lösung im Cardioidultramikroskop[2]) zur Untersuchung, so zeigten sich neben zahlreichen an der Quarzwand der

[1]) Tiefe des beleuchteten Bildes 10—12 μ, Breite 27 μ.

[2]) Vgl. H. Siedentopf, Verh. d. d. physik. Ges. 12, Nr. 1 (1910).

Cuvette adsorbierten Teilchen, freie lebhaft bewegte Teilchen, die teils das Funkeln zeigten, teils nicht. Die Farbe des abgebeugten Lichtes

Tabelle 3.

Tuchrot *GA*

gegenüber reinem Wasser (Lösungsart I).

Nummer	Anfangskonzentration	Endkonzentration	Anfangsleitfähigkeiten		Endleitfähigkeiten . 10^{-5}		p	M	Bemerkungen
			$k_{innen} . 10^{-5}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$	k_{innen}	k_{aussen}			
1	0·025 %	0·013 [1]	5·5	6·3	2·28	1·78	2·5	1300	Sämtliche Lösungen waren nach dem Versuch trüb und gelbstichig geworden
2	0·025	0·025 [2]	5·4	6·3	3·08	1·00	2·8	2200	
3	0·050	0·026 [1]	9·6	6·3	3·76	1·61	7·0	940	
4	0·050	0·039 [2]	8·93	6·3	5·70	0·88	7·0	1400	

Tabelle 4.

Tuchrot *GA*

gegenüber reinem Wasser (Lösungsart II).

Nummer	Anfangskonzentration	Endkonzentration [3]	Anfangsleitfähigkeiten		Endleitfähigkeiten . 10^{-5}		p	M	Ultramikroskopischer Befund [4]	
			$k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$	k_{innen}	k_{aussen}			Anfangslösung	Endlösung
1	0·025 %	0·013 %	0·76	6·3	3·92	1·05	4·5	740	2; kein Nebel	Makroskopisch: trüb [5]
2	0·050	0·0275	1·03	6·3	5·52	1·05	8·1	860	7; Spur Nebel	10; schwacher Nebel [5]
3	0·050	0·029	1·89	6·3	7·90	1·64	9·6	760	10; schwacher Nebel	12; schwacher Nebel [5]
4	0·050	0·0325	1·78	6·3	8·36	1·05	11·5	710	leer	11; schwacher Nebel [5]
5	1·0	0·082	4·59	6·3	19·5	1·96	28·9	716	6; schwacher Nebel	8; ziemlich starker Nebel [6]
6	0·5	0·105	3.42	6·3	19·3	1.62	30·5	870	10; schwacher Nebel	10; schwacher Nebel [6]
							Mittel	776		

[1]) Hier hatte sich ein rotbraunes Gel an der Membran angesetzt, das bei der Konzentrationsbestimmung nicht mitgerechnet wurde.

[2]) Hier war kein Gel ausgeschieden.

[3]) Durch Eindampfen bestimmt; die Endkonzentrationen weichen hier stark von den Anfangskonzentrationen ab, weil durch das mittels Hydrolyse abgeschiedene Material grosse Verluste eintreten; vgl. im Text.

[4]) Die Zahlen bezeichnen Anzahl der Teilchen pro Quadratnetz, wie auch sonst, sofern nichts anderes bemerkt ist.

[5]) Lösungen aufs Doppelte verdünnt.

[6]) Lösungen aufs Vierfache verdünnt.

war grün bis blaugrün. Nach längerer Belichtung verblasste das Grün zu Blauweiss, wie ja der Lichtfülle des Cardioidultramikroskops sehr viele Farben nicht Stand halten. Sehr auffällig ist es nun, dass es den Anschein hat, wie wenn viele der sichtbaren Teilchen ein Aggregat von zwei oder auch bisweilen mehreren Einzelteilchen sind, die gemeinsam in unmittelbarer Nähe zugeordnet als Ganzes die Brownsche Bewegung ausführen, dabei aber auch eine Änderung der Lage oder eine Bewegung gegeneinander zeigen dergestalt, dass sie sich dem Beschauer oft gegenseitig verdecken und dann einfach erscheinen. Eben diese Teilchen sind es, wie es den Anschein haben möchte, gerade, die das Funkeln aufweisen in der Art, dass die Teilchen, wenn man sie doppelt sieht, weniger hell sind, als wenn sie einfach sichtbar sind.

Tabelle 5.
Tuchrot *GA*
gegenüber gleichleitender Aussenlösung (Lösungsart II).

Nummer	Anfangs-konzentration	Anfangsleitfähigkeit . 10^{-4}		Endleitfähigkeit . 10^{-4}		p	$\Delta_k . 10^{-4}$	Ultramikroskopischer Befund	
		k_{innen}	k_{aussen}	k_{innen}	k_{aussen}			Anfangslösung	Endlösung
1	0·05 %	0·94	0·94[1])	0·91	1·05	$p \geqq$ kapillare Steighöhe	— 0·03	4; kein Nebel	Makroskopisch: trüb[3])
2	0·50	4·70	4·66[1])	4·56	5·12		— 0·14	12; sehr schw. Nebel	12; deutlicher Nebel[4])
3	0·05	1·14	1·14[2])	1·00	1·20		— 0·14	6; schwacher Nebel	6 z. T. sehr grosse Submikronen[3])
4	0·50	3·52	3·52[2])	3·70	3·58		+ 0·18	9; schwacher Nebel	9; ziemlich heller Nebel[4])

Tuchrot wurde zunächst in dem durch Reinigung erhaltenen Zustande unmittelbar verwendet (Lösungsart I, Tabelle 3). Es ergaben sich gegenüber reinem Aussenwasser höchst unregelmässige und niedrige Werte des osmotischen Drucks, die mit dem Zustande der Lösung korrespondieren, wie sie schon die makroskopische Betrachtung zeigt. Kocht man jedoch eine Tuchrotlösung einige Zeit unter Rückfluss (2—5 Stunden) und filtriert von dem sich ausscheidenden Bodensatze ab, so erhält man klare Lösungen (Lösungsart II), die gegen Wasser einen gut messbaren osmotischen Druck geben, gegen gleichleitendes Aussenwasser sich aber indifferent, wie die Orangelösungen, verhalten. Die aus

[1]) Aussenlösung mit Na_2SO_4 hergestellt.
[2]) Aussenlösung Dialysat von technischem Tuchrot.
[3]) Lösung aufs Vierfache verdünnt.
[4]) Lösung aufs Sechsfache verdünnt.

solchen Lösungen erhaltenen festen Produkte enthalten mehr Asche (19—22 % gegen 14·7 % ber.), als die ursprüngliche Substanz aufwies, und zeigen in vergleichbaren Konzentrationen eine höhere Leitfähigkeit, als die systematische Leitfähigkeitsmessung ergab; sie sind somit als Produkte einer durch das längere Kochen bewirkten Hydrolyse anzusprechen, bei der ein zersetztes Farbsalz ausfiel, und der anorganische Bestandteil sich neben dem in Lösung verbliebenen Farbstoff anreicherte.

Tabelle 6.

Brillantkongo

gegenüber reinem Wasser (Lösungen nur aufgekocht).

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleitfähigkeit		Endleitfähigkeit		p	M	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01 %igen Lösungen	
			$k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$	$k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$			Anfangslösung	Endlösung
1	0·03 %	0·023 %	1·21	2·6	1·38	8·86	12·8	450	optisch leer	0—1; kein Nebel
2	0·05	0·041	1·96	2·6	1·38	10·3	21·6	480	0—1; kein Nebel	wie anfänglich
3	0·06	0·0575	2·30	2·6	1·70	9·14	32·7	440	0—1; kein Nebel	0—2; schwacher Nebel
4	0·09	0·082	3·34	2·6	2·37	10·4	46·1	450	optisch leer	optisch leer
							Mittel	455		

Tabelle 7.

Brillantkongo.

gegenüber reinem Wasser (Lösungen 1 Stunde gekocht).

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleitfähigkeit		Endleitfähigkeit		p	M	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01 %igen Lösungen	
			$k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$	$k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} : 10^{-6}$			Anfangslösung	Endlösung
1	0·03 %	0·027 %	1·66	2·6	0·99	10·7	8·3	820	0—1; kein Nebel	0—2; kein Nebel
2	0·05	0·050	2·01	2·6	1·45	12·6	21·2	600	optisch leer	optisch leer
3	0·06	0·0475	2·41	2·6	1·59	10·2	24·9	480	0—1; kein Nebel	wie anfangs
4	0·07	0·063	2·75	2·6	1·82	9·14	30·9	510	0—1; kein Nebel	wie anfangs
5	0·09	0·076	3·74	2·6	2·41	12·6	40·6	470	0—1; kein Nebel	0—2; kein Nebel

Bei der Durchsicht der Versuchsergebnisse (Tabelle 2—13) wird auffallen, wie unregelmässig sich die beiden ersten Farbstoffe im Vergleich

Tabelle 8.

Brillantkongo

gegenüber gleichleitender Na_2SO_4-Lösung.

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleitfähigkeit . 10^{-4}		Endleitfähigkeit . 10^{-4}		p	M	$\frac{k}{\Delta_k}$	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01%igen Lösungen	
			k_{innen}	k_{aussen}	k_{innen}	k_{aussen}				Anfangslösung	Endlösung
1	0·025 %	0·023 %	1·06	1·05	1·27	1·08	4·2	1400	3·2	—	ca. 6; Spur Nebel
2	0·040	0·035	1·51	1·52	1·91	1·64	5·1	1700	2·2	ca. 2; kein Nebel	wie anfangs
3	0·060	0·055	2·29	2·31	2·78	2·39	8·45	1640	3·1	0—2; kein Nebel	3; kein Nebel
4	0·070	0·066	2·58	2·57	3·13	2·64	9·3	1800	3·5	0—1; kein Nebel	ca. 2; „ „
5	0·070	0·061	2·58	2·57	3·22	2·64	10·1	1500	2·3	0—1; kein Nebel	„ „ „
6	0·090	0·071	3·24	3·24	3·77	3·41	11·75	1500	2·1	0—1; kein Nebel	0—3; „ „
7	0·10	0·089	3·72	3·74	4·53	3·83	13·7	1640	2·7	0—1; kein Nebel	ca. 3; „ „
							Mittel	1600	2·7		

Tabelle 9.

Brillantkongo

gegenüber gleichleitender $NaOH$-Lösung.

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleitfähigkeit . 10^{-4}		Endleitfähigkeit . 10^{-4}		p	M	$\frac{k}{\Delta_k}$	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01%igen Lösungen	
			k_{innen}	k_{aussen}[1]	k_{innen}	k_{aussen}				Anfangslösung	Endlösung
1	0·02 %	0·016 %	0·844	0·856	1·08	[0·470]	7·95	510	1·6	1—2; kein Nebel	3—4; Spur Nebel
2	0·04	0·032	1·62	1·64	1·85	1·35	14·8	550	2·4	0—2; kein Nebel	ca. 3; Spur Nebel
3	0·06	0·049	2·29	2·27	2·56	[1·07]	23·6	520	2·7	leer	0—2
4	0·08	0·071	3·04	3·10	3·39	2·66	24·2	740	3·9	0—2	ca. 5
							Mittel	580			

zu den andern verhalten. Man wird also aus den Messungen der beiden monosulfurierten Farbstoffe nur mit Vorsicht und nur insoweit Schlüsse ziehen können, als es sich um ganz grob ausgesprochene Tatsachen handelt.

[1]) Die Aussenlösungen waren im osmotischen Apparat gegen die Einwirkung atmosphärischer Kohlensäure und gegen Verdampfung durch eine Schicht von Paraffinöl geschützt.

Tabelle 10.

Kongoreinblau

gegenüber reinem Wasser.

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleit-fähigkeit		Endleitfähig-keit		p	M	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01 %igen Lösungen [1]	
			$k_{innen} \cdot 10^{-4}$	$k_{aussen} \cdot 10^{-6}$	$k_{innen} \cdot 10^{-4}$	$k_{aussen} \cdot 10^{-6}$			Anfangs-lösung	Endlösung
1	0·030 %	0·028 %	1·22	2·6	0·808	7·99	11·7	610	bis 10; Spur Nebel	ca. 6; schwacher Nebel
2	0·050	0·045	1·85	2·6	1·20	9·97	20·4	560	ca. 6; sehr schw. Nebel	ca. 10; schwacher Nebel
3	0·080	0·073	2·80	2·6	1·86	11·5	35·9	510	0—4; kein Nebel	ca. 4; kein Nebel
4	0·10	0·087	3·35	2·6	2·20	11·2	39·6	550	ca. 3; kein Nebel	ca. 8; kein Nebel
							Mittel	556		

Tabelle 11.

Kongoreinblau

gegenüber gleichleitender Na_2SO_4-Lösung.

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleit-fähigkeit . 10^{-4}		Endleitfähig-keit . 10^{-4}		p	M	$\frac{k}{\Delta_k}$	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01 %igen Lösungen [1]	
			k_{innen}	k_{aussen}	k_{innen}	k_{aussen} [2]				Anfangs-lösung	Endlösung
1	0·04 %	0·038 %	1·52	1·53	2·01	1·61	6·2	1550	2·5	4—5; Spur Nebel	ca. 5; Spur Nebel
2	0·06	0·059	2·14	2·16	2·86	2·18	10·8	1400	2·8	ca. 3; kein Nebel	3—5; kein Nebel
3	0·07	0·065	2·48	2·48	3·21	2·49	12·0	1360	2·5	ca. 3; kein Nebel	4—7; kein Nebel
4	0·08	0·072	2·75	2·75	3·63	2·75	14·2	1300	2·1	0—1; kein Nebel	0—4; kein Nebel
5	0·10	0·095	3·38	3·36	4·43	3·36	18·5	1300	2·6	0—3; kein Nebel	ca. 3; kein Nebel
							Mittel	1380	2·5		

Bei den übrigen wird es gestattet sein, bei der Diskussion auch feinere Regelmässigkeiten und Unterschiede heranzuziehen.

Wir wollen zuerst das Verhalten der Farbstoffe gegenüber reinem Wasser betrachten. Bei Tuchrot (Tabelle 3) nahmen die Farbstoffkonzentrationen im Osmometer stark ab; unter Umständen schied sich sogar

[1]) Ausser den angegebenen Teilchen noch solche an der Grenze der Sichtbarkeit.

[2]) In diesem und den folgenden Versuchen wurde der Verdunstungsverlust des Aussenwassers berücksichtigt.

Tabelle 12.

Chicagoblau $6B$

gegenüber reinem Wasser.

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleitfähigkeit $k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$	Endleitfähigkeit $k_{innen} . 10^{-4}$	$k_{aussen} . 10^{-6}$	p	M	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01 %igen Lösungen: Anfangslösung	Endlösung
1	0·03 %	0·023	1·26	2·6	0·731	8·61	10·5	550	ca. 3; Spur Nebel	ca. 10; Nebel deutlicher
2	0·05	0·043	2·04	2·6	1·25	9·10	20·0	540	ca. 3; kein Nebel	ca. 8; Spur Nebel
3	0·06	0·045	2·31	2·6	1·37	8·47	21·1	540	ca. 4; kein Nebel	2—3; kein Nebel
4	0·08	0·0664	3·07	2·6	2·83	10·0	31·5	530	ca. 4; kein Nebel	ca. 8; Spur Nebel
5	0·10	0·078	3·66	2·6	2·14	11·7	37·0	530	1—2; kein Nebel	1—2; kein Nebel
							Mittel	538		

Tabelle 13.

Chicagoblau $6B$

gegenüber gleichleitender Na_2SO_4-Lösung.

Nummer	Anfangs-konzentration	Endkonzen-tration	Anfangsleitfähigkeit . 10^{-4} k_{innen}	k_{aussen}	Endleitfähigkeit . 10^{-4} k_{innen}	k_{aussen}	p	M	$\frac{k}{\Delta k}$	Ultramikroskopischer Befund an den 0·01 %igen Lösungen: Anfangslösung	Endlösung
1	0·03 %	0·0234	1·21	1·20	1·48	1·24	3·0	1950	1·7	6–10; Spur Nebel	wie anfangs
2	0·05	0·0395	1·92	1·92	2·35	1·95	5·9	1700	1·8	ca. 4; Spur Nebel	ca. 6; Nebel etwas deutl.
3	0·08	0·0632	3·03	3·04	3·66	3·06	9·9	1600	1·9	2–5; Spur Nebel	ca. 5; Spur Nebel
4	0·10	0·085	3·60	3·58	4·20	3·58	11·8	1800	2·7	ca. 4; Spur Nebel	ca. 6; Nebel etwas deutl.
							Mittel	1760			

Gel aus, die Leitfähigkeit des Aussenwassers wuchs beträchtlich; die osmotischen Drucke waren klein, und die Molekulargewichte gross und schwankend. Optisch machte sich auch ohne ultramikroskopische Hilfe eine deutliche Veränderung und Trübung bemerkbar. All' das deutet mit Sicherheit auf eine chemische Zersetzung und Association des organischen Zersetzungsproduktes; das Natriumsalz der Monosulfosäure spaltet unter den für die Hydrolyse so günstigen Bedingungen der

Dialyse „unlöslichen“ Farbstoff ab, und demnach befindet sich der organische Teil des Stoffs im wesentlichen in der stark associierten Form von Submikronen in Lösung, während der anorganische Teil dialysiert. Damit steht in bestem Einklange, dass dann, wenn von vornherein durch langes Aufkochen der Lösung die Hydrolyse begünstigt wird, der in der Lösung verbliebene Farbstoffanteil in stark disperser Form, wirklich gelöst, vorliegt, dank der die weitere Hydrolyse hemmenden Wirkung der anorganischen Hydrolysenprodukte. Wie Tabelle 4 zeigt, geben die so vorbereiteten Lösungen gegen reines Wasser osmotische Drucke, die dem Boyleschen Gesetze einigermassen folgen, und niedrigere, wenn auch über dem berechneten liegende Molekulargewichte von einiger Konstanz. Das ultramikroskopische Bild weist im allgemeinen nicht sehr viele Teilchen und nur schwache Nebelbildung auf.

Kongorot gegenüber reinem Wasser verhält sich, wie früher gezeigt, auch ohne Vorbehandlung osmotisch normal. Die Molekulargewichte entsprechen, wie bereits Bayliss feststellte, nahezu dem ungespaltenen Molekül. Statt 696 fanden wir 602. Es war hieraus geschlossen worden, dass sich, da die elektrolytische Dissociation des Kongorots unabhängig durch seine normale Leitfähigkeit nachgewiesen erschien, am Zustandekommen der osmotischen Drucke nur die nicht dialysierfähigen Massenteile beteiligen. Voraussetzung dabei ist, dass die dialysierfähigen, aber elektrostatisch zurückgehaltenen Natriumionen in keinerlei Weise zu wirken vermögen, auch nicht dadurch, dass sie, kinetisch gesprochen, durch Vermittlung der elektrostatischen Anziehung ihre lebendige Kraft dem nicht dialysierfähigen Ion übertragen. Eine andere Erklärungsweise, die auch geäussert worden ist, wäre die, dass der einfache Wert des Molekulargewichts ein Zufallswert ist; er kann sich dadurch einstellen, dass neben dem elektrolytisch dissociierten Teil des Farbstoffs ein anderer Teil associiert ist, wodurch in der Tat eine Kompensation möglich wäre, die im günstigen Falle gerade den für das ungespaltene Molekül berechneten Wert ermöglicht. Gegenüber einer solchen Erklärungsart war früher die erste vorgezogen worden, zumal sich die Erscheinungen beim Arbeiten mit gleichleitendem Aussenwasser mit dieser leicht vereinigen liessen. Abgesehen jedoch von der Schwierigkeit der gekennzeichneten kinetischen Spekulation sprechen nunmehr die Versuche mit vier- bis fünfionigen Farbstoffen überzeugend zugunsten der zweiten Theorie, derjenigen der partiellen Association. Denn wirkten die Metallionen in keinem Falle osmotisch, so kann das osmotisch gefundene Molekulargewicht zwar wohl grösser als das einfache sein, niemals aber darf es kleiner werden, und dies ist sowohl

bei Brillantkongo wie bei Kongoreinblau und Chicagoblau gegenüber reinem Wasser der Fall. Statt des Werts 826·5 für das ungespaltene Molekül ergab Brillantkongo (Tabelle 6) 455; die Proportionalität von Konzentration und osmotischem Druck ist hier sehr befriedigend; die ultramikroskopischen Beobachtungen gaben ein fast teilchenfreies Bild. Etwas anders verhält es sich, wenn man die Brillantkongolösungen vorher kocht (Tabelle 7). Dann tritt auch hier Hydrolyse und Association der organischen Hydrolysenprodukte ein, und zwar charakteristischerweise, dem Gesetze der Hydrolyse folgend, um so stärker, je verdünnter die Lösung ist, wie dies der Abfall der Molekulargewichte von 820 bis auf 470 anzeigt; der letzte Wert entspricht nahezu dem Mittelwert der nicht gekochten Lösungen. Kongoreinblau (Tabelle 10) lieferte statt der berechneten Zahl 993 den Wert 556. Übrigens zeigt auch hier wie oben die verdünnteste Lösung Tendenz zur Association. Das isomere Chicagoblau (Tabelle 12) schliesst sich mit dem mittlern Molekulargewicht 538 bestens dem Kongoreinblau an.

In der folgenden Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Molekulargewichte sind die Associationsfaktoren angegeben, d. h. zunächst die Quotienten aus den gefundenen und den für das ungespaltene Molekül berechneten Werten.

Tabelle 14.

Nummer		$M_{gef.}$ gegenüber Wasser	$M_{ber.}$	Associationsfaktor $\frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$ ohne Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation	Associationsfaktor $\frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$ mit Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation
1	Tuchrot *GA* [Monosulfokörper]	775	482	1·6	3·2
2	Kongorot [Disulfokörper]	602	696	0·86	2·6
3	Brillantkongo [Trisulfokörper]	455	826·5	0·55	2·2
4	Kongoreinblau [Tetrasulfokörper]	556	993	0·56	2·8
5	Chicagoblau 6*B* [Tetrasulfokörper]	538	993	0·54	2·7

Für die Farbstoffe 2 bis 4 liegen diese Zahlen zum Teil stark unter 1, was, wie gesagt, unvereinbar mit der frühern These I ist. Deutet man vielmehr die gefundenen Molekulargewichte als Kompensationswerte aus kolloidchemischer Association und elektrolytischer Dissociation, so sieht man an dem Fallen der Faktoren von den Monosulfokörpern zu den Tetrasulfokörpern, wie bei den ersten die Polymerisation, bei den andern die elektrolytische Dissociation vorwaltet. Zu einem den wirklichen Verhältnissen mehr angepassten Vergleich

kommt man noch, wenn man die Associationsfaktoren bildet aus den gefundenen Werten und den mit der Ordnungszahl des Elektrolyten (2-, 3-, 4-, 5-ioniger Elektrolyt) dividierten Molekulargewichten, wenn man also die Associationsfaktoren der ersten Spalte mit 2, 3, 4, 5 multipliziert. Läge quantitative elektrolytische Dissociation vor, ohne nebenhergehende Association von ungespaltenen Molekülen, so müssten diese Faktoren = 1 werden. Man sieht, das ist nicht der Fall, und zwar weicht Tuchrot, obgleich dessen Lösungen mit dem mehrfach erwähnten associationshemmenden Kunstgriff bereitet waren, am meisten ab. Zu berücksichtigen ist, dass für vielionige Elektrolyte ein quantitativer elektrolytischer Zerfall auch bei völlig normalen, associationsunfähigen Molekülen in messbaren Konzentrationen nicht entfernt erreicht wird; wollte man also den Betrag kolloidchemischer Association hier abschätzen, so müssten kleinere Multiplikatoren als 2, 3, 4 und 5, und zwar mit wachsender Ionenzahl des Elektrolyten relativ stärker abnehmende Multiplikatoren verwandt werden. Die Associationsfaktoren für die Tri- und Tetrasulfokörper würden dadurch in verkleinerndem Sinne besonders betroffen.

Für den Zustand unserer Farbstoffe in rein wässeriger Lösung wird man der Wahrheit demnach nahekommen, wenn man ihn zusammenfassend schildert wie folgt: Die Farbstoffe sind Elektrolyte, die sich in einem Associations-, Dissociations- und Hydrolysengleichgewicht befinden, so dass polymere Farbstoffmoleküle, Farbstoffeinzelmoleküle, Farbstoffionen, Natriumionen und die Produkte der Hydrolyse nebeneinander bestehen. Bei den Monosulfokörpern waltet die Polymerisation und Hydrolyse vor[1]); nur beim Zurückdrängen der letztern waren gut messbare Werte für den osmotischen Druck zu erhalten. Bei dem Disulfokörper hält sich Polymerisation und elektrolytische Dissociation etwa die Wage, so dass ein einfaches Molekulargewicht vorgetäuscht werden kann. Bei Tri- und Tetrasulfokörpern waltet umgekehrt die zahlreiche Ionen liefernde Dissociation vor, so dass kleinere Molekulargewichte, als berechnet, auftreten. Vergleicht man den Zustand der Association unter Berücksichtigung der Zahl der lieferbaren Ionen, so nimmt diese von dem Mono- zu dem Disulfofarbstoff stark, weiterhin wahrscheinlich nur wenig ab. Es

---

[1]) Hierbei soll es dahingestellt bleiben, ob und in welchen Fällen diese Hydrolyse eine Säure/Alkalispaltung oder eine anderweitige chemische Zersetzung des Farbstoffs mit Hilfe von Wasser oder beides ist.

steht dieser Befund in völliger Übereinstimmung mit dem Kapitel I über die Dialysierfähigkeit der Farbstoffe und ihre Beeinflussung durch die Anzahl der Sulfogruppen.

Bei dem geschilderten Zustande monosulfurierter Farbstoffe in Lösung muss es auffällig erscheinen, dass sie trotz der weitgehenden kolloidchemischen Polymerisation die normale Leitfähigkeit zweiioniger Elektrolyte zeigen. Es erklärt sich dies, wenn wir im Zusammenhange die Leitfähigkeitserscheinungen bei den Versuchen mit gleichleitendem Aussenwasser betrachten. In den Tabellen dieser Versuche findet sich unter Δ_k die Zunahme der Leitfähigkeit, die man in der Farbstofflösung nach Beendigung des Versuchs gegenüber der Anfangsleitfähigkeit beobachtete; oder es ist der Wert $\frac{k}{\Delta_k}$ angegeben, das Verhältnis der Anfangsleitfähigkeit zu der Leitfähigkeitszunahme. Zur Berechnung dieser Quotienten ist nicht, wie früher, unmittelbar die Anfangsleitfähigkeit selbst zugrunde gelegt, sondern es ist mit der Endleitfähigkeit die auf die Endkonzentration reduzierte Anfangsleitfähigkeit verglichen, also diejenige Leitfähigkeit, welche dem Endzustand entsprechen würde, wenn keine Elektrolyteinwanderung von aussen stattgefunden hätte. Was die Theorie dieser Elektrolyteinwanderung anbelangt, so war gezeigt worden, wie sich ein Elektrolyt mit teilweise dialysierunfähigen Ionen gegenüber einem gleichleitenden Aussenwasser mit lauter dialysierfähigen Ionen nicht im Gleichgewichte befindet; es müssen vielmehr so viele Massenteilchen von aussen einwandern, wie die Differenz der dialysierfähigen Ionen aussen gegen innen fordert. Wenn dann hinsichtlich der dialysierfähigen Ionen isotonisches Gleichgewicht herrscht, so ist gleichzeitig die Innenleitfähigkeit gestiegen, da ja an der Leitfähigkeit auch die nicht dialysierfähigen Farbstoffionen teilnehmen. Die Menge unter vergleichbaren Bedingungen einwandernden Elektrolyts ist also ein Mass für die Anwesenheit dialysierunfähiger, aber elektrisch leitender Massenteilchen. Für die Farbstoffe Orange und Tuchrot ist Δ_k von Null nur wenig verschieden, d. h. in den Lösungen dieser Stoffe sind Farbstoffionen kaum vorhanden. Die Gesamtleitfähigkeit solcher Lösungen muss also einem dialysierfähigen Anteil zukommen, und das kann nur hydrolytisch abgespaltene, unorganische Substanz sein. Wenn sich die Leitfähigkeit dieser Farbstoffe verhält wie die eines binären Elektrolyten, so sind davon nicht die Farbstoffe, sondern der ihnen entstammende unorganische Anteil die Ursache.

Prüft man nach dem Schema, wie es früher (Mitteilung II, S. 491) für Kongorot gegenüber Natriumsulfatlösung gegeben wurde, wie gross

unter Voraussetzung völliger elektrolytischer Dissociation für die hier benutzten Farbstoffe der relative Leitfähigkeitszuwachs gegenüber Natriumsulfat werden muss, so findet man überall die gleiche Zahl 3. Der Versuch ergab die folgenden Quotienten:

	$\frac{k}{\Delta_k}$
Tuchrot *GA*	sehr gross
Kongorot	2·4
Brillantkongo	2·7
Kongoreinblau	2·5
Chicagoblau	1·7—2·7

d. h. die Zahlen liegen, abgesehen von dem überhaupt keine merkliche elektrolytische Dissociation aufweisenden Tuchrot sämtlich unter 3, lassen aber keinen Gang nach einem bestimmten Sinne erkennen und bestätigen mit Gewissheit das reichliche Vorhandensein von nicht dialysierfähigen Farbstoffionen. Für zwei- und vierionige Elektrolyte im Aussenwasser folgen entsprechend die theoretischen Zahlen 2 und 4. Bei einer Prüfung von gleichkonzentrierten Kongoreinblaulösungen fand man in Abhängigkeit von dem Charakter der Aussenelektrolyte die folgenden $\frac{k}{\Delta_k}$-Werte:

Aussenelektrolyt	$\frac{k}{\Delta_k}$ gef.	ber.
$NaCl$, binär	1·7	2
Na_2SO_4, ternär	2·5	3
Na_3PO_4, quaternär	3·0	4

Der Sinn der Änderung ist der erwartete, wenn sich auch die Werte selbst statt wie 2 : 3 : 4 verhalten wie 2 : 2·9 : 3·5. Übrigens sind die Quotienten sehr empfindlich für Änderungen von k, und man erhält für die vorletzte Tabelle Werte grösser als 3, die an sich viel wahrscheinlicher sind, und hier viel drastischere Unterschiede, wenn die k-Werte nicht auf die Endkonzentrationen umgerechnet werden; doch erscheint mir dies Verfahren richtiger, als das früher verwendete.

Was nun schliesslich den osmotischen Druck bei gleichleitendem Aussenwasser anbelangt, so ist dieser, wie zu erwarten, bei den monosulfurierten Farbstoffen Null, und dementsprechend sind diese Lösungen ultramikroskopisch weitgehend auflösbar. In den übrigen Lösungen sind die Molekulargewichte durchweg grösser als ohne Fremdelektrolyt.

Früher war dieses Anwachsen der Molekulargewichte mit dem Satze von der osmotischen Unwirksamkeit dialysierfähiger Ionen in Verbindung gebracht worden, weswegen die durch 3 dividierten gefundenen Mole-

Tabelle 15.

Nr.		$M_{gef.}$ gegen Na_2SO_4-Lösung	$M_{ber.}$	Associationsfaktor $\frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$ ohne Berücksichtigung der elektrolyt. Dissociation	Associationsfaktor $\frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$ mit Berücksichtigung der elektrolyt. Dissociation
1	Tuchrot *GA* [Monosulfokörper]	sehr gross	482	sehr gross	sehr gross
2	Kongorot [Disulfokörper]	2330	696	3·35	10·0
3	Brillantkongo [Trisulfokörper]	1600	826·5	1·9	7·6
4	Kongoreinblau [Tetrasulfokörper]	1380	993	1·4	7·0
5	Chicagoblau 6*B* [Tetrasulfokörper]	1760	993	1·8	9·0

kularwerte als der Wirklichkeit entsprechend angesehen wurden. Gegenwärtig liegt kein Grund vor, wie damals schon in einer Anmerkung geäussert, die höhern Werte nicht auf vergrösserte kolloidchemische Association und entsprechend dem gleichionigen Zusatze nicht auf verminderte elektrolytische Dissociation zurückzuführen. Demnach sind die in Mitteilung II gegebenen Associationsfaktoren, soweit sie sich auf Versuche mit gleichleitendem Aussenwasser beziehen, wiederum mit 3 zu multiplizieren. Hier sind die Associationsfaktoren wie vorher in doppelter Weise berechnet. Sie zeigen in besonders deutlicher Weise die steigende Polymerisation mit abnehmender Zahl der Sulfogruppen zwischen den Tri-, Di- und Monosulfofarbstoffen an.

Von einigem Interesse ist ein Versuch mit Brillantkongo und gleichleitender Natronlauge als Aussenflüssigkeit (Tabelle 9). Der Wert für die Molekulargrösse und demnach der Associationsfaktor 0·70, bzw. 2·8 kommt dem mit reinem Wasser als Aussenflüssigkeit erhaltenen ziemlich nahe. Es liegt hier keine polymerisierende Elektrolytwirkung, vielmehr eher eine Schutzwirkung des Alkalis gegen Association vor, wie sie beim Tuchrot eingehend erläutert worden ist. Mit konzentrierten Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumsulfat kehrt sich das Verhältnis um, soweit man aus einer, wie beobachtet wurde, viel stärker ausfällenden Wirkung der Natronlauge gegenüber dem Glaubersalz schliessen darf.

Die Schilderung des Lösungszustands unserer Farbstoffe, wie er sich aus den Versuchen mit reinem Wasser ergab, ist nach dem Vorstehenden dahin zu bestätigen und zu ergänzen, dass die untersuchten Monosulfofarbstoffe als ultramikroskopisch weitgehend auflösbare Kolloide lediglich aus Molekülaggregaten und hydrolysierten Molekülen neben freiem, dialysierfähigem Elektrolyten bestehen, aber nicht merklich Farbstoffionen bilden. Bei sämtlichen Farbstoffen wird durch Natriumsulfat

das Nebeneinander von Einzelmolekülen, bzw. deren Ionen und polymeren Molekülen zugunsten der letztern verschoben, relativ am wenigsten bei den hochsulfurierten Farbstoffen. Die Wirkung des Natriumsulfats kann sich zusammensetzen aus der elektrolytisch dissociationshemmenden Funktion des gleichionigen Zusatzes und der kolloidchemisch ausfällenden Wirkung der Salze.

Als wir die Farbstoffe als erste Prüfungsobjekte zur genauern Untersuchung des osmotischen Drucks der Kolloide wählten, hofften wir, bei diesen chemisch wohldefinierten Stoffen auf kolloidchemisch möglichst klare und einfache Verhältnisse zu stossen. Man wird indessen aus den Beiträgen über den Lösungszustand dieser Körperklasse, die das hiesige Laboratorium sich zu liefern bemühte, den Eindruck gewonnen haben, dass dies eine nicht geringe Täuschung war, so dass es uns nicht tunlich erschien, dies spezielle Thema zugunsten einschlägiger anderer so bald zu verlassen, wie wir gewünscht hätten.

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bücherschau.

Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie von Dr. Gertrud Woker. (Die chemische Analyse, Sammlung von Einzeldarstellungen, herausgegeben von B. M. Margosches. Bd. XI und XII). 645. F. Enke, Stuttgart, 1910. Preis M. 20.—.

Das vorliegende umfangreiche Werk hat vor allen Dingen das Verdienst, das erste zusammenfassende und mit dem Anspruch auf einige Vollständigkeit auftretende Handbuch der Katalyse zu sein. Die Aufgabe, ein solches zu schreiben, ist ausserordentlich schwierig, von innen wie von aussen. Schon rein äusserlich bewirkt der Umstand, dass die hierher gehörigen Erscheinungen innerhalb der ältern Literatur fast nur als gelegentliche Bemerkungen zwischen andern, ganz heterogenen Tatsachen beschrieben worden sind, eine erhebliche Schwierigkeit für die Sammlung des Materials. Dazu kommt aber noch die sehr viel grössere innere Schwierigkeit, dass auch die gegenwärtige Entwicklung des Problems noch nicht so weit gediehen ist, um zu einer unzweideutigen und allgemein annehmbaren Systematik zu führen. So ist es weitgehend von der persönlichen Auffassung abhängig, auf welche Weise man diese zerstreuten Materialien ordnen und in gegenseitigen Zusammenhang bringen will, und jeder derartige Versuch wird mit grosser Wahrscheinlichkeit auf begründbare Einwendungen stossen müssen.

Diese Schwierigkeiten machen sich denn auch in der fleissigen Arbeit der Berner Privatdozentin geltend. Das Tatsachenmaterial ist mit ungeheurer Geduld gesammelt worden, und darin liegt bereits ein Verdienst, das in der Hauptsache nur einmal zu erwerben ist, und das der Verfasserin zukommt. Allerdings steht neben diesem Vorzug alsbald wieder die Kritik mit der Frage, wie weit die Vollständigkeit erreicht ist (was die spätere Forschung nachzuweisen haben wird), und ob alles, was hier unter den Begriff der Katalyse genommen worden ist, auch wirklich dazu gehört. Hier lassen sich einige Zweifel aussprechen, z. B. bezüglich der Oxydation des Phosphors in verdünntem Sauerstoff, die oberhalb eines gewissen Druckes unabhängig von der Gegenwart irgend welcher fremder Stoffe aufhört; desgleichen sind die Versuche von van Marum über die bäldere Selbstentzündung des Phosphors durch Vermeidung der Wärmezerstreuung wohl in dem vom Entdecker gegebenen Sinne aufzufassen und haben mit der Katalyse nichts zu tun. Und so lassen sich noch an mancher andern Stelle ähnliche Bemerkungen machen.

Die Ursache hiervon wird wohl in dem Umstande zu suchen sein, dass es sich hier um eine wesentlich literarische Arbeit handelt. Die Verfasserin hat nicht Gelegenheit gehabt oder genommen, sich durch eigene Anschauung im Laboratorium mit einer möglichst grossen Anzahl dieser Erscheinungen bekannt zu machen und wenigstens einige von ihnen messend zu verfolgen. So steht sie ihrem Tatsachenmaterial einigermassen unvertraut gegenüber, und dies bedingt Missgriffe, die auch durch die äusserste literarische Sorgfalt nicht ausgeglichen werden können. Eine jede fruchtbare Ordnung eines Wissenschaftsgebietes muss in einem nicht geringen Grade eine schöpferische Tätigkeit sein, und eine solche ist in unserer

Wissenschaft ohne einen reichen Schatz konkreter Anschauungen unmöglich. Wir brauchen nur an den grössten Systematiker, den wir gehabt haben, an Berzelius, und an seine schöpferische Arbeit gerade bezüglich des Begriffes der Katalyse zu denken, um der Wahrheit dieser allgemeinen Bemerkung inne zu werden.

Innerhalb der Grenzen indessen, welche die geschilderten Umstände dem vorliegenden Werk gesetzt haben, wird man aber jedenfalls der Verfasserin zu grossem Dank verpflichtet sein, dass sie die solange als Bedürfnis empfundene Arbeit frischen Mutes gewagt und mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit durchgeführt hat. Das Fundamentalwerk über Katalyse wird es nicht sein, auch nachdem der in Aussicht stehende zweite Band erschienen sein wird. Aber bis dieses Fundamentalwerk da sein wird (wobei man noch recht zweifelhaft sein kann, ob dieser erwünschte Zeitpunkt bereits in absehbarer Nähe liegt) wird jedermann, der sich um das Gebiet der Katalyse zu kümmern hat — und das werden insgesamt fast alle Chemiker sein — mit Dank den hier vorliegenden Vorläufer jenes erwünschten Werkes benutzen. *W. O.*

Lehrbuch der Elektrochemie von M. Le Blanc. Fünfte vermehrte Auflage, VIII + 331 S. Leipzig, O. Leiner, 1911. Preis M. 6.—.

Unter den zahlreichen Lehrbüchern der Elektrochemie nimmt das vorliegende eine bevorzugte Stellung ein, die es sich alsbald bei seinem Erscheinen erworben hatte, und die es sich seitdem dauernd zu wahren gewusst hat. So wird es aus seinen frühern Auflagen bereits so gut wie allen Lesern dieser Zeitschrift bekannt sein, und der Berichterstatter kann sich mit dem Hinweis auf das Erscheinen der neuen Auflage begnügen. *W. O.*

Lehrbuch der Experimentalphysik von E. von Lommel. 11.—19. neubearbeitete Auflage, herausgegeben von Walter König. X + 644 S. Leipzig, J. A. Barth, 1911. Preis M. 6.60.

Bei Gelegenheit früherer Auflagen dieses ist Werk bereits in seiner neuen Form gekennzeichnet worden; es sei daher auf jene Berichte verwiesen, die seine Zweckmässigkeit für die erste Einführung bezeugt hatten. *W. O.*

Die Verwertung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens von J. Zenneck. 29 S. Leipzig, S. Hirzel, 1911. Preis M. 1.60.

Dies ist die Wiedergabe eines Vortrages, der auf der Naturforscherversammlung von 1910 in Königsberg gehalten worden ist. Er ist durchaus für ein weiteres Publikum berechnet und bietet in wissenschaftlichem Sinne nichts erheblich Neues. *W. O.*

Die Anlauffarben. Eine neue Methode zur Untersuchung opaker Erze und Erzgemenge von Max Leo. 74 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1911. Preis M. 2.—.

Wenn man auf den Flächen elektrisch leitender Erze vermöge kleiner chemischer oder elektrolytischer Potentialunterschiede chemische Vorgänge oder Niederschläge sich bilden lässt, so entstehen wie natürlich Anlauffarben, die sich gemäss den Untersuchungen des Verfassers verschieden schnell an kristallographisch verschiedenen Flächen desselben Kristalls entwickeln und ausserdem an verschie-

denen Stoffen auch ähnlicher Zusammensetzung weitgehend verschieden ausfallen. Man hat es hier somit mit einem neuen Reagens zu tun, mit dessen Hilfe man mancherlei Probleme lösen kann. Da es sich hier wegen der elektrischen Leitfähigkeit immer um undurchsichtige Mineralien von metallischem Aussehen handelt, so tritt dieses Hilfsmittel gerade dort ergänzend ein, wo die gewöhnliche mikroskopische Untersuchung an Dünnschliffen wegen der optischen Eigenschaften der Objekte ihre Anwendbarkeit verliert.

Der Verfasser gibt einen mit grosser Liebe und einiger Breite geschriebenen Bericht über diese interessanten und nach der beiliegenden Bildprobe auch sehr hübschen Erscheinungen, welcher sowohl die vereinzelten ältern hierhergehörigen Beobachtungen umfasst, wie auch die zahlreichen und mannigfaltigen Versuche des Verfassers. Die Schilderung von Einzelheiten ist an dieser Stelle nicht tunlich; wird doch jeder Forscher, der sich aus irgend einem Grunde für diese Dinge interessiert, das Original nachsehen. *W. O.*

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen von H. Ley. VIII + 246 S. Leipzig, S. Hirzel, 1911. Preis M. 7.—.

Der Verfasser, bekanntlich ein Schüler von A. Hantzsch, hat im Titel genannten Gegenstand nicht vom Standpunkte des Farbenchemikers behandelt, sondern von dem des theoretischen Forschers, dem es in erster Linie auf die Eruierung vorhandener gesetzmässiger Beziehungen ankommt, und dem eine mögliche Anwendung der Ergebnisse zu andern Zwecken keinen Faktor in seinen Überlegungen ausmacht. Der Inhalt lässt sich aus der nachfolgenden Kapitelübersicht entnehmen.

Definition der Farbe; Veränderlichkeit der Absorptionsspektra; Chromophorentheorie, verschiedene Arten der Chromophoren; Farbänderung durch Einführung neuer Gruppen; weiterer Ausbau der Theorie; quantitative Beziehungen; die Absorptionserscheinungen vom physikalischen Standpunkt, Elektronentheorie; Absorption einfacher Stoffklassen; optische Wirkung der Substituenten; Absorption und Fluoreszenz im Ultraviolett; Absorption und Refraktion; Salzbildungen, chemische Umlagerungen, indifferente Verbindungen; Polymerie, Organometallverbindungen.

Ein zweiter, kürzerer Teil bringt eingehende Angaben über die Methodik der entsprechenden Messungen.

Da das behandelte Gebiet gegenwärtig von verschiedenen Seiten eifrig bearbeitet wird, so kann die vorliegende Orientierung über das Vorhandene und die gegebenen Andeutungen über das Anzustrebende sich als sehr nützlich erweisen. *W. O.*

Galvanostegie. I. Teil. Über elektrolytische Metallniederschläge von M. Schlötte (Monographien über angewandte Elektrizität XXXIII). XIV + 257 S. Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M 12.—.

Der Verfasser teilt aus seinen mannigfaltigen Erfahrungen einen Teil in einer Form mit, die auch Ansprüchen genügt, welche über das rein technische Bedürfnis hinausgehen. Da, wie bereits mehrfach an dieser Stelle betont, die Erscheinungen der galvanischen Metallabscheidung noch zahlreiche ungelöste Probleme enthalten, indem das Faradaysche Gesetz nur einen sehr weiten Rahmen abgibt,

innerhalb dessen noch mehrfache Unendlichkeiten beschlossen sind, so wird auch der Theoretiker alle sorgfältig beobachteten und genau beschriebenen Tatsachen als Grundlage künftiger Verallgemeinerung willkommen heissen.

Der Preis des nicht eben umfangreichen Buches ist auffallend hoch. *W. O.*

Laboratoriumsbuch für den klinischen Chemiker von R. Tandler. X + 122 S. Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M 4.80.

Das Büchlein bildet den elften Band der vom Knappschen Verlage herausgegebenen Laboratoriumsbücher und behandelt zunächst in ausführlicher Weise die Untersuchung des Harnes, wobei die meisten Stoffe zur Besprechung gelangen, die bei derartigen Arbeiten in Frage kommen. Kürzere Kapitel sind den Fäces, dem Magensaft und dem Blut gewidmet.

Der Verfasser hat mit Recht auf die beliebte theoretische Einleitung verzichtet, die ja meist ungenügend ausfällt, und er behandelt seinen Gegenstand durchaus im Sinne des praktischen Bedürfnisses. Stichproben haben nirgend zu Beanstandungen Anlass gegeben, so dass es sich um eine empfehlenswerte Arbeit handelt. *W. O.*

Der kolloide und kristalloide Zustand der Materie von P. Rohland, 50 S. Stuttgart, F. Lehmann 1910. Preis M. 1.60.

Dies ist ein zusammenfassender Überblick über die Bedeutung und Anwendungsgebiete des neuen Kapitels der experimentellen und theoretischen Chemie, das sich in der Lehre von den Kolloiden aufgetan hat. Bei dem besondern Nachdruck, den der Verfasser darauf gelegt hat, auch anscheinend fernliegende Beziehungen nicht zu übersehen, musste natürlich die Darstellung im einzelnen stark eingeschränkt werden. Zur ersten Einführung des dem Gegenstande noch fernstehenden Fachgenossen wird sich daher das Schriftchen besonders gut eignen, zumal der Verfasser allgemeinen, ja naturphilosophischen Betrachtungen keineswegs ausweicht. *W. O.*

Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette von A. Heiduschka und K. Pfizenmayer 48 S. München, O. Schönhuth Nachf. 1910. Preis M 1.80.

Es liegen in dem Hefte zwei zusammenhängende Monographien vor. Die erste behandelt kritisch und experimentell die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren und die hierauf begründeten analytischen Methoden; die zweite zeigt an einem praktischen Falle (Kokosfett) die Anwendung der so erhaltenen Ergebnisse. *W. O.*

Das Licht. Ausführliche und allgemein verständliche Darstellung von H. Werth. XVI + 398 S. Wien, A. Hartleben 1910. Preis M 8.—.

Dies ist eine sehr populäre Darstellung der Physik des Lichtes, die nicht überall einwandfrei ist, und deren Notwendigkeit nicht zu erkennen ist. *W. O.*

The Chemistry on Testing of Cement by C. H. Desch. X + 267 S. London, E. Arnold 1911. Preis 10 Sh 6 net.

Soweit der Berichterstatter urteilen kann, handelt es sich hier um ein rationell geschriebenes und von guter Sachkenntnis getragenes Buch, dessen Ver-

fasser auch die Mittel der modernen Wissenschaft in sachgemässer Weise zur Bearbeitung des verwickelten Problems anzuwenden weiss. *W. O.*

Lichtwellen und ihre Anwendungen von A. A. Michelson. IV + 236 S. Leipzig, J. A. Barth 1911. Preis M. 7.60.

Das Erscheinen dieser populären Vorlesungen, welche Michelson vor etwa einem Dutzend Jahren gehalten hat, in deutscher Sprache ist ein etwas verspätetes Unternehmen, für welches buchhändlerische Interessen wohl massgebender gewesen sind, als wissenschaftliche. Denn bei aller Meisterschaft, mit welcher der Meister des Experiments auf diesem feinen und schönen Felde sein Werkzeug beschreibt, muss doch betont werden, das sich dieses inzwischen um so erhebliche Stücke weiter entwickelt hat, dass eine Neubearbeitung durchaus notwendig gewesen wäre, um dem Leser den gegenwärtigen Stand der Sache anschaulich zu machen. Diesem Mangel wird auch durch das angefügte Literaturverzeichnis der inzwischen erfolgten Fortschritte nicht abgeholfen. *W. O.*

Thermodynamique et Chimie. Leçons élémentaires. Seconde édition, entièrement refondue et considérablement augmentée, par P. Duhem. XII + 579 S. Paris, A. Herman et fils 1910.

Die vor acht Jahren erschienene erste Auflage dieses wohlbekannten Werkes hat nicht in den Ländern französischer Zunge den gleichen Einfluss geübt, wie die entsprechenden deutsch oder englisch geschriebenen Lehrbücher der allgemeinen Chemie, obwohl die methodische Genauigkeit der Darstellung und die Selbständigkeit der analytischen Behandlung dies wohl verdient hätten. Lag es daran, dass der Verfasser anscheinend nie selbst experimentell in die Entwicklung der jungen Wissenschaft eingegriffen hat? Auch von Willard Gibbs muss man dasselbe sagen, doch weiss jeder, dass dessen Einfluss auf unsere Wissenschaft bereits jetzt ausserordentlich gross, und dass er noch keineswegs erschöpft ist, wie beispielsweise die jüngste Entwicklung der Kolloid- oder Kapillarchemie gezeigt hat. Allerdings war Gibbs mit einer anscheinend instinktiven Sicherheit für die Beurteilung der Tatsachen ausgestattet, so dass er nirgenwo in seinem Werk eine Beobachtung benutzt hat, die sich später als irrtümlich herausgestellt hätte; andererseits hat es recht lange gedauert, bis die übrige Welt erkannte, was sie an diesem Forscher besessen hatte. Aber das lag an der allgemeinen Vernachlässigung der Probleme des heterogenen Gleichgewichts zur Zeit, als er sein Fundamentalwerk veröffentlichte; dem steht gegenwärtig ein ebenso allgemeines Interesse gegenüber.

Es werden also wohl sachliche Gründe sein, die den mindern Erfolg der Arbeiten des französischen Forschers verursacht haben, und sieht man die vorliegende Neubearbeitung seines Werkes durch, so erkennt man auch eine oder die andere der Ursachen. Man wird überrascht sein, im Autorenregister des umfangreichen Buches eine Anzahl von Namen vergeblich zu suchen, die uns im Gebiete unserer Arbeit durchaus geläufig geworden sind, und wird ebenso überrascht sein, die zahlreichsten Anführungen bei einem andern Namen zu entdecken, den wir andern keineswegs an eine so hervorragende Stelle werden setzen wollen. Man wird mit andern Worten dem berühmten Verfasser den Vorwurf einer ausgesprochenen Einseitigkeit in der Beurteilung dessen, was er für

ein elementares Werk für notwendig hält, nicht ersparen können, und wird wohl auch auf diesen Umstande die eingangs erwähnten Verhältnisse zurückführen können.

Im übrigen bedarf es keines Hinweises, dass das, was er bringt, nach Form und Inhalt vorzüglich ist und keinen sachlichen Einwendungen unterliegt. Ausgenommen müssen vielleicht von diesem Urteile die Kapitel über die falschen Gleichgewichte bleiben, deren grundsätzliche Auffassung bei dem Verfasser in einigem Gegensatze zu dem steht, was von den andern Sachkundigen für richtig gehalten wird.

Der Inhalt ist in 21 Vorlesungen gegliedert, welche sich auf folgende Gegenstände beziehen: Arbeit und lebendige Kraft. Wärmemenge und innere Energie. Das chemische Kalorimeter. Chemisches Gleichgewicht und umkehrbare Änderungen. Das Prinzip von Carnot und das chemische Gleichgewicht. Das Phasengesetz. Die plurivarianten Gebilde. Die univarianten Gebilde. Mehrfache Punkte und Übergangspunkte. Die Verschiebung des Gleichgewichts. Die bivarianten Gebilde und der Indifferenzpunkt. Eutexie. Mischkristalle. Optische Antipoden. Legierungen. Die kritischen Zustände. Die chemische Mechanik und die vollkommenen Gase. Kapillare Wirkungen und scheinbare falsche Gleichgewichte. Wirkliche falsche Gleichgewichte. Ungleich warme Räume. Falsche Gleichgewichte und isomere feste Stoffe. Die chemische Dynamik und die Explosionen. Die quadrivarianten Gebilde.

Wie man sieht, fehlen die elektrochemischen Erscheinungen und damit auch die Lehre von den Ionen vollständig; hierdurch wird ein grosses und auch wohl elementar wichtiges Gebiet von der Darstellung ausgeschlossen, die gerade hier einige der interessantesten Anwendungen der Thermodynamik bringen könnte.

W. O.

Leçons sur les Alliages Métalliques par J. Cavalier. XIX + 466 S. Vuibert et Nony 1909.

Der Gegenstand dieses Werkes ist in letzter Zeit mehrfach in zusammenfassender Weise bearbeitet worden, zum Zeichen des sehr grossen Aufschwunges, den das Studium der Legierungen durch den Einfluss der Phasenlehre und der allgemeinen Chemie überhaupt genommen hat. Das vorliegende Werk reiht sich als ein wertvolles Glied in diese Gruppe ein und wird seinen Lesern zuverlässiges und klares Wissen vermitteln. *W. O.*

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik von W. Nernst. Sechste Auflage. XVI + 794 S. Stuttgart, F. Enke 1909.

Bei diesem Werke genügt die Anzeige von der Erscheinung der neuen Auflage, um den Lesern der Zeitschrift das Nötige mitzuteilen. *W. O.*

Die Glasindustrie in Jena, ein Werk von Schott und Abbe. Geschildert von Bernhardt Zschimmer, mit Zeichnungen von E. Kuithan, 158 S. E. Diedrichs, Jena 1909.

In allgemein verständlicher Sprache wird auf Grundlage einer Skizze der ältern Glasmacherkunst die Entwicklung der Glasindustrie in Jena durch das

Zusammenwirken von Schott und Abbe geschildert. Neben den sachlichen Mitteilungen, die durch die „künstlerisch" gezeichneten Figuren in nicht immer wünschenswerter Weise illustriert werden, weckt das Interesse des Lesers ganz besonders die eingehende Schilderung von den wechselnden Stufen der Entwicklung der ganzen Angelegenheit, an denen man den Dornenweg zwischen dem wissenschaftlich-technischen Gedanken und seiner Ausführung im Grossen wieder einmal recht deutlich erkennen kann. Es gehört nicht zu den geringsten Verdiensten unseres grossen Bahnbrechers Abbe, dass er auch in diesem Falle nicht nur den Wert der Sache rechtzeitig erkannt hat, sondern auch den des Mannes, der hinter oder vielmehr bei der Sache stand. Besonders lehrreich ist die Geschichte, wie das erste neue Glas, in welchem das Alkali durch Lithium vertreten war, und welches unter unsäglichen Mühen in optisch reinem Zustande hergestellt worden war, die darauf gesetzten Hoffnungen bitterlich enttäuschte, da seine optischen Eigenschaften gerade das Gegenteil von dem brachten, was die beiden Forscher gehofft hatten. Ebenso lehrreich ist dann die Gewinnung optisch brauchbarer Phosphat- und Boratgläser, die ausgezeichnet waren, nur dass sie nichts taugten — weil sie auf die Dauer nicht luftbeständig waren. Doch alle diese interessanten Einzelheiten muss der Leser selbst in dem glänzend ausgestatteten Werk nachlesen. *W. O.*

Über die innere Reibung des Weltäthers als Ursache der magnetischen Erscheinungen. Ein neuer Versuch zur mechanischen Deutung elektromagnetischer Erscheinungen auf Grund einer Kritik der modernen Anschauungen über die elastische Lichttheorie von H. Fricke. 20 S. Heckner, Wolfenbüttel 1909. Preis 50 Pf.

Der Verfasser macht aufmerksam, dass Flüssigkeiten mit innerer Reibung für sehr schnelle Bewegungen sich wie starre Körper verhalten, und spricht die Vermutung aus, dass man auf solcher Grundlage zu einer elastischen Lichttheorie kommen könnte, wenn man dem Äther gleichfalls innere Reibung zuschriebe. Einen Ansatz zur wirklich rechnerischen Durchführung des Gedankens hat er in dieser Schrift indessen nicht gemacht. *W. O.*

Die Standentwicklung und ihre Abarten für den Amateur- und Fachphotographen von H. Schmidt. (Enzykl. d. Photographie, Heft 69). 78 S. Halle, a/S. W. Knapp, 1909. Preis M. 2.40.

Das Verfahren der Standentwicklung, d. h. des Hervorrufens mit so verdünntem Entwickler, dass das Bild erst in Stunden fertig wird, findet sich hier in allen Einzelheiten so beschrieben, dass auch der Ungeübte es mit Sicherheit ausführen kann. Die im Eingang beschriebenen und belegten Versuche sind wohl nicht ausreichend variiert, um als hinreichende Grundlage für die Beurteilung des Verfahrens angesehen zu werden. *W. O.*

Die Spiegelreflexcamera, ihr Wesen und ihre Konstruktion von A. Mayer. 78 S. (Enzykl. d. Photographie, Heft 71). Halle, a/S. W. Knapp, 1910. Preis M. 2.40.

Mit einer ganz besondern Neigung und Begabung für systematische Arbeit ausgestattet, hat der Verfasser seinen Gegenstand nicht nur behandelt, soweit es sich um die Darstellung des Vorhandenen handelt, sondern er ist auch bestrebt,

die theoretischen Möglichkeiten zu erschöpfen. So wird man in der Tat kaum eine Frage aufwerfen können, für die hier nicht die Antwort vorgesehen wäre.

W. O.

Entwicklungsgeschichte der reinen und angewandten Naturwissenschaft im 19. Jahrhundert. 1. Band. Die Naturphilosophie und ihre Überwindung durch die erfahrungsgemässe Denkweise (1800—1850) von O. Bryk. XI + 654 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 15.—.

Nicht ohne Misstrauen hat der Berichterstatter, wie er bekennen muss, den starken Band in die Hände genommen, in welchem der Verfasser die Geistesgeschichte der Naturwissenschaft in dem höchst merkwürdigen und schwierigen Zeitraum der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu schildern unternommen hat. Doch wich diese Empfindung sehr bald der der Beruhigung und Freude bei genauerer Kenntnisnahme. Es handelt sich hier wirklich um ein gedachtes, nicht um ein kompiliertes Werk, und dem Verfasser stehen vor allen Dingen die Entwicklungslinien des Denkens, wie es durch die schnell zunehmende Naturkenntnis geändert und neugeformt wird, als Problem vor Augen, wenn er die Schilderung jener Epoche durchführt. Überaus sympathisch berührt die sachgemässe Würdigung Alexanders von Humboldt, an die wirklich, wie auch bemerkt wird, heutigentags energisch erinnert werden muss, wo sein Name neben dem seines Bruders Wilhelm in den Schatten zu treten droht. Denn eine fernere Zukunft wird diesen als den Hinderer, Alexander dagegen als den eigentlichen Förderer des wissenschaftlichen Denkens in Deutschland feiern. Der Berichterstatter weiss, dass diese Ansicht zunächst nichts als den entrüsteten Protest der „Geisteswissenschaftler" hervorrufen wird; aber er weiss auch, dass wenn einst das, was jetzt Geisteswissenschaft genannt wird, als Scholastik erkannt sein wird, indem die von dieser vergebens bearbeiteten Aufgaben der Sprache, der Politik, der Wirtschaft und des Rechtes ihrer wahren Lösung durch die an den einfachern Naturwissenschaften ausgebildeten Methoden entgegengeführt werden. Dann wird Wilhelm von Humboldt als der rückständige, Alexander als der wahrhaft fortschrittliche von beiden Denkern erkannt werden.

Nur einer von den allgemeinern Gesichtspunkten, die der Verfasser in seiner Einleitung darlegt, muss hier beanstandet werden. Er beschränkt sich bewusst auf die „reine" Wissenschaft und sagt: „Die mächtigen ... Wirkungen der so emporgehobenen Technik zu schildern, ist nicht die Aufgabe einer Geschichte der Naturforschung". Dies ist ein grosser und folgenreicher Irrtum, denn auch der flüchtigste Blick in die Geschichte der Naturforschung lässt sofort den tiefgreifenden Einfluss der Technik erkennen. Wo wäre die Lehre von der Energie, wenn nicht die Technik den Arbeitsbegriff und die Medizin seine Anwendung auf physiologische Probleme entwickelt hätte? Oder ist etwa die Medizin nicht Technik, weil sie traditionell auf den Universitäten gelehrt wird, die deren neuere Gebiete nicht sachgemäss zu beheimaten vermocht hatten? Das Deutsche Museum in München, das mit diesem in Deutschland leider so weitverbreiteten Irrtum glücklicherweise gebrochen hat, lässt in jedem seiner Räume den untrennbaren Zusammenhang zwischen Naturwissenschaft und Technik, zwischen methodischer und angewandter Wissenschaft erkennen.

Sonst darf das vorliegende Buch durchaus als höchst zeitgemäss in vielen Beziehungen empfohlen werden. Einzelne kleine Irrtümer können bei einer künf-

tigen Auflage berichtigt werden. So steht S. XXXVII Friese statt Fries; die Angabe, dass die von Poggendorff zurückgewiesene Arbeit Robert Mayers mit der in Liebigs Annalen erschienenen identisch sei, ist irrtümlich, und ebenso S. 95 die Nachricht, dass dieser in geistige Nacht verfallen war.

Ein zweiter Band, der die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts behandeln soll, ist in Aussicht gestellt. Man wird sich auf ihn freuen dürfen. *W. O.*

Die chemische Entwicklungserregung des tierischen Eies. (Künstliche Parthenogenese), von Jacques Loeb. XXIV + 259 S. Berlin, J. Springer, 1909. Preis M. 9.—.

Nicht nur die Biologen und Chemiker werden dieses Buch mit dem lebhaftesten Interesse in die Hand nehmen, sondern es gehört sich, dass ein jeder Naturforscher einen Einblick in diese überaus merkwürdigen Forschungen nimmt, welche einen der geheimnisvollsten Vorgänge des Lebens plötzlich in das Gebiet der experimentellen Wissenschaften gerückt hat. Allerdings sind auch von anderer Seite Beobachtungen gemacht worden, nach denen der Entwicklungsvorgang des reifen Eies durch Eingriffe ausgelöst werden kann, die nicht in der normalen Befruchtung durch männliches Sperma bestehen. Aber erst Loeb verdanken wir eine systematische Entwicklung dieser Forschungen, die uns anscheinend unmittelbar an die Quelle des Lebens führen.

In einer ausführlichen Vorrede oder Einleitung schildert der berühmte Verfasser in sehr fesselnder Weise die einzelnen Stadien des Ganges, den seine Arbeiten auf diesem Gebiete genommen haben. Er kennzeichnet die methodische Unfruchtbarkeit der frühern, rein morphologisch gedachten Befruchtungstheorien und betont die Wichtigkeit der experimentell-chemischen Fragestellung. Aus der gelegentlichen Beobachtung, dass die Entwicklung normal befruchteter Eier durch die Anwesenheit von Hydroxylion in dem Seewasser (es handelt sich vorwiegend um Meeresbewohner) stark beschleunigt wird, kommt er zu der kühnen Protothese, dass auch ohne Sperma durch Hydroxyl unter geeigneten Bedingungen Befruchtung müsse erzielt werden können. Der Versuch gelang, aber nur sehr unvollkommen und unregelmässig. Er konnte weit erfolgreicher dadurch gemacht werden, dass ausserdem durch eine hypertonische Lösung eine Konzentration des Eiinhaltes bewirkt wird; gleichzeitig erwies sich reichlicher Sauerstoff als wesentlich. Dann erweiterte sich der Kreis der Mittel; auch Säuren waren in bestimmten Fällen wirksam. Dann erwies sich die künstliche Erzeugung einer Membran als brauchbar; auch dies war unmittelbar der Natur nachgemacht, da bei der Spermabefurchtung das Ei alsbald eine Membran ausbildet. Für diesen Zweck erwiesen sich Fettsäuren, Seifen u. dergl. als wirksam. Nur brachten diese Einflüsse auch einen Zerfall der Zelle hervor, sie mussten also in ihren schädlichen Wirkungen aufgehoben werden, nachdem die Erregung stattgefunden hatte. Dies gelang wieder durch Anwendung einer hypertonischen Lösung unter reichlicher Sauerstoffeinwirkung, aber auch dadurch, dass durch vorübergehenden Sauerstoffmangel oder Behandlung mit Cyankalium die Entwicklung für einige Stunden gehemmt wurde. Manche Formen entwickeln sich indessen auch durch blosse Membranbildung ohne Nachbehandlung. Hier setzten weitere Forschungen über die Beschaffenheit der Befruchtungsmembran bei normaler Befruchtung ein, deren Darstellung an dieser Stelle zu weit führen würde.

Wir haben, wie man hieraus ersieht, nicht nur Nachricht über eine der merkwürdigsten biologischen Entdeckungen unserer Zeit, sondern gleichzeitig eine so genaue Schilderung der einzelnen Phasen dieses Fortschrittes, wie wir deren nur sehr wenige von gleicher Bedeutung in der wissenschaftlichen Literatur zu verzeichnen haben. Dies wird genügen, um dem Werke einen ausgedehnten Leserkreis zu verschaffen und auch dem der Wissenschaft ferner Stehenden mit einem Teil des fröhlichen Zutrauens in den unaufhaltsamen Fortschritt der Wissenschaft, die auch vor den geheimnisreichsten Problemen nicht Halt zu machen braucht, zu erfüllen. *W. O.*

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von H. W. Bakhuis Roozeboom. Drittes Heft, die ternären Gleichgewichte. Erster Teil: Systeme mit nur einer Flüssigkeit, ohne Mischkristalle und ohne Dampf, von F. A. H. Schreinemakers, deutsch von J. J. B. Deuss. XII + 312 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1911. Preis M. 10.—.

Den allzu früh erfolgten Tod des ausgezeichneten Forschers Bakhuis Roozeboom haben die Fachgenossen vielleicht an keiner Stelle so schmerzlich empfunden, wie daran, dass das von ihm unternommene Riesenwerk einer systematischen Bearbeitung sämtlicher bekannten Gleichgewichte so früh unterbrochen wurde. Mit um so grösserer Genugtuung wird man den vorliegenden Band in die Hand nehmen, in welchem diese Arbeit seitens eines treuen und geistesverwandten Schülers aufgenommen und fortgesetzt worden ist.

Leider ist allerdings nun die Arbeit nicht ganz in der Weise fortgeführt worden, wie sie angelegt worden war, denn an die Stelle einer erschöpfenden Darstellung ist eine mehr exemplifizierende getreten, da, wie der Verfasser berichtet, das Werk sonst einen zu grossen Umfang angenommen hätte, wogegen sich der Verleger ausgesprochen habe. Es ist sehr zu bedauern, dass dieser Einwand wirksam geworden ist, denn gerade das vollständige Werk hätte in viel höherem Sinne sowohl den Absichten wie der Ehrung des Begründers der experimentellen Phasenlehre entsprochen. Ein solches ist durch den bereits grossen Umfang des vorliegenden Buches allerdings nun für lange Zeit fast unmöglich gemacht worden, während es doch im Interesse der Wissenschaft sehr wünschenswert gewesen wäre. Denn das lässt sich ja nicht leugnen: dadurch, dass es sich hier um ein Gebiet der Chemie handelt, in welchem die Deduktion, d. h. die systematische Ausarbeitung der Mannigfaltigkeit, wie sie durch die erschöpfende Kombination der grundsätzlich gegebenen Fälle umgrenzt und im einzelnen bestimmt ist, durchaus vorwiegt, hat dies Gebiet auch einen erheblichen Teil von dem Reiz für den Forscher wie den Studierenden verloren, der gerade in dem Unerwarteten der weniger eindringlich erforschten Gebiete liegt. Um so mehr aber ist hier ein Werk vonnöten, das man zwar nicht liest, das man aber besitzen muss, um es gegebenenfalls (und solche Fälle werden immer häufiger) nachschlagen zu können. Denn darüber darf man sich heute keiner Täuschung mehr hingeben: nur ein verhältnismässig kleiner Teil der Bücher wird geschrieben, um gelesen zu werden; die meisten schreibt und kauft man, damit man sie nicht zu lesen braucht, wohl aber im Bedarfsfalle alsbald nachschlagen kann.

Was nun den vorliegenden Teil des Gesamtwerkes anlangt, so behandelt er die einfachsten Fälle des ternären Gleichgewichtes. Roozeboom hatte nur einen

ersten Teil der binären Gleichgewichte noch druckfertig machen und veröffentlichen können; zwei weitere waren entworfen, aber noch nicht ausgeführt. Es wird uns Hoffnung gemacht, dass auch diese ausstehenden Teile in absehbarer Zeit zur Ausgabe gelangen werden, doch bleibt das wann leider noch offen.

W. O.

Contribution à l'histoire de la chimie à propos du livre de M. Ladenburg, sur l'histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier par A. Colson. 130 S. Paris, A. Hermann et fils 1910. Preis 3 fr.

Der Verfasser findet, dass Ladenburg in seinem bekannten Werke zwar die ältere Geschichte der Chemie mit bewundernswürdiger Unparteilichkeit behandelt habe, dass er aber für die neuere Zeit den Beiträgen französischer Forscher zur Gesamtwissenschaft nicht die Berücksichtigung habe widerfahren lassen, welche ihnen nach seiner (des Verfassers) Ansicht zukommt und daher nicht versagt sein sollten. Er gibt deshalb etwas wie eine Ergänzung jenes Werkes heraus, durch welche jene Versäumnisse gut gemacht werden sollen. In der Vorrede beklagt er sich lebhaft und zweifellos mit Recht, dass in Frankreich die wissenschaftliche Produktion ganz unzureichend seitens des Staates unterstützt werde, und erwähnt beispielsweise, dass an der école polytechnique (wo er selbst Chemieprofessor ist) dem Professor nicht einmal ein Preparateur oder Assistent zur Seite gegeben ist, und dass die Dienstinstruktionen ihn nicht zur Ausbildung von Chemikern berechtigen. Dazu bestände in Frankreich eine starke Zerstreuung der chemischen Literatur, welche es erklärlich mache, dass insbesondere den Deutschen manches von dem entgehe, was an erheblichen Forschungen in Frankreich hervorgebracht werde.

Hier muss allerdings bemerkt werden, dass der Vorwurf nach der umgekehrten Richtung mit sehr viel mehr Recht erhoben werden kann. Denn während in deutschen Büchern durchschnittlich durchaus der Wunsch und das Bedürfnis herrscht, die gesamte Literatur, soweit sie dem betreffenden Autor verfügbar ist, auch zu benutzen, schliesst bei unsern Nachbarn die verhältnismässige Seltenheit der Kenntnis der deutschen Sprache in vielen Fällen auch bei vorhandenem guten Willen das entsprechende Verhalten aus. Dazu kommt noch das durch das höhere Alter der wissenschaftlichen Kultur in Frankreich bewirkte Vorurteil gegen auswärtige Arbeiten überhaupt, das sich unwillkürlich in der Volksseele festsetzt und nur sehr schwer durch eine allgemeinere Auffassung zu ersetzen ist.

So wird man zweifellos in Deutschland mit Interesse aus diesem Buche zu lernen sich bemühen, in welchen Dingen unsere Nachbarn eine für sie günstigere Verteilung des historischen Lichts und Schattens beanspruchen.

Aus dem in mehrfachem Sinne interessanten Inhalte sei zunächst folgende Bemerkung über die Stellungsnahme von Dumas gegen den Molekularbegriff (S. 10) erwähnt. „Die Gegnerschaft von Dumas hatte jedenfalls beklagenswerte Folgen für die Entwicklung der organischen Chemie in Frankreich, denn die hohe Stellung und Autorität von Dumas zusammen mit der Zentralisation des Unterrichts erzwangen überall die Einführung der Gmelinschen Äquivalente."

Wenden wir uns zur neuern Zeit, so macht sich eine auffallende Erscheinung geltend: der Name, den man am häufigsten unter dem Text zitiert findet, lautet A. Colson. Nun hat dieser Forscher zweifellos mancherlei wertvolle Beiträge zur Chemie geliefert; dass diese aber einen so grossen Anteil an der Gesamtheit der

französischen Chemie haben, wie aus der Häufigkeit der Zitationen geschlossen werden müsste, wird vermutlich auch von den eigenen Landsleuten nicht zugegeben werden. Untersucht man einzelne Fälle näher, so kann man sich doch dem Eindrucke nicht entziehen, dass der Verfasser an demselben Gebrechen leidet, das er zu heilen unternommen hat. So bemerkt er, dass die Bedeutung, welche Nernst den spezifischen Wärmen (bezüglich seines „Wärmetheorems") zuschreibt, durchaus nicht neu sei (S. 100), da längst Berthelot darauf hingewiesen habe. Er zitiert dann eine elementare Darlegung über diesen Einfluss, den er sogar mit einer Zeichnung erläutert. Dass die ganze Betrachtung von Kirchhoff viel früher und zuerst angestellt worden ist, kann man dieser Darstellung nicht entnehmen; vermutlich war die Tatsache dem Verfasser unbekannt.

So wird man allerdings in diesem Buche einiges Bemerkenswerte finden können: dazu gehört aber jedenfalls nicht die „absolute Unparteilichkeit", welche ihm der Prospekt nachrühmt. *W. O.*

William Ramsay, La Chimie Moderne, trad. par H. De Miffonis. 1. partie, chimie théorique. — 2. partie, chimie descriptive. 162 und 276 S. Paris, Gauthier-Villars, 1909 und 1911.

Dies ist eine französische Ausgabe des wohl bekannten Werkes. Wir können unsern westlichen Fachgenossen nur Glück dazu wünschen, dass sie ihren jungen Studenten diese klassische Einführung in die Wissenschaft bequem zugänglich gemacht haben. Wenn es sich auch nicht wohl mehr um eine „actualité scientifique" handelt (die Übersetzung erscheint in dieser Sammlung), so bleibt doch das Gute immer neu, zumal in dem vorliegenden Falle. *W. O.*

Kurzes Lehrbuch der Radioaktivität von P. Gruner. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage von: Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls. 119 S. Bern, A. Francke, 1911. Preis M. 2.50.

Es liegt hier eine durchaus sachgemässe und dabei kurzgefasste Darstellung des Gegenstandes vor. Wer sich also in wenig Zeit über die Angelegenheit der radioaktiven Stoffe bis zu ihrem gegenwärtigen Stande orientieren will, darf sich dieses Werkchens mit Vertrauen bedienen. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung.

In der Abhandlung von Harry Shipley Fry: „Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit. III. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Naphtalins", Zeitschr. f. physik. Chemie **76,** 591 (1911), muss es heissen:

Seite 593, letzte Zeile: „eine breite Bande" statt „eine Bande",

Seite 596: unter „Primäre Systeme"

$$\begin{array}{l} B' - B - B'' \\ \alpha \begin{cases} B' - B - B'''\,* \\ B'' - B - B'''\,* \end{cases} \end{array} \quad \text{statt} \quad \alpha \begin{cases} B' - B - B'' \\ B' - B - B'''\,* \\ B'' - B - B'''\,* \end{cases}$$

Seite 597, 3. Zeile von unten: 3679·296 statt 3769·296,

Seite 600, 3. Zeile von unten: Earl F. Farnau statt Carl F. Farnau.

Studien zur chemischen Affinität. IV.

Die Bildung des Ammoniumbleichlorids.

Von

J. N. Brönsted.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 11.)

Die Affinität kristallinischer Umwandlungen ist hauptsächlich nach Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen polymorpher Kristalle bekannt. Nur vereinzelt liegen Messungen vor zur Feststellung von Affinitätswerten bei andern Temperaturen. Es handelt sich hier insbesondere um Bestimmungen elektromotorischer Kräfte bei solchen Kombinationen, wo ein kristallinischer Vorgang elektromotorisch wirksam ist, und von Dampfdrucken, wo die Bindung und Abspaltung von Wasser die kristallinische Umwandlung begleitet. Die Behandlung der ganzen Frage entspricht aber bis jetzt durchaus nicht ihrer Bedeutung. Über die zahllosen einfachen kristallinischen Vorgänge, deren die reinen chemischen Verbindungen fähig sind, sind wir in den wenigsten Fällen orientiert, und zwar wird die Richtung der Affinität uns häufig unbekannt sein. Es ist in hohem Masse erwünscht, dass das Gebiet der kristallinischen Vorgänge durch neue, mit Anlehnung an thermische Messungen durchgeführte Affinitätsmessungen eingehend durchforscht werden möge.

Unter den einfachern kristallinischen Vorgängen können wir die Hauptgruppen unterscheiden:

1. Die allotrope, isomere oder polymorphe Umwandlung eines einzelnen Stoffes.

2. Die Bildung und Spaltung einer aus zwei Komponenten bestehenden Verbindung.

3. Die doppelte Umsetzung zwischen vier Stoffen.

Die genannten Vorgänge sind alle dadurch charakterisiert, dass sie bei Atmosphärendruck oder einem andern bestimmten Druck einen bestimmten positiven oder negativen Affinitätswert besitzen, der nur in isolierten Temperaturpunkten den Nullwert annehmen kann. Wie für die erstgenannte Gruppe die polymorphe Umwandlung schon seit langem

bekannt und realisiert, ist die Existenz von „Umwandlungspunkten" für die übrigen kristallinischen Vorgänge auch anzunehmen, obwohl für die kompliziertern Umwandlungen nichts genaueres darüber in experimenteller Hinsicht bekannt ist.

Als Beispiel sei erwähnt:

1. die Umwandlung von rhombischem Schwefel in monoklinen, die Umwandlung des Kaliumhydrotartrats in Kaliumhydroracemat;
2. die Bildung von Ammoniumbleichlorid $NH_4Cl . 2PbCl_2$, die Bildung von Kaliumbleisulfat $K_2SO_4 . PbSO_4$, die Bildung von Naphtalinpikrat $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_3)_2OH$ aus Naphtalin und Pikrinsäure;
3. die Umwandlung: $NaNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + NaCl$, die Umwandlung: $Na_2SO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2NaCl$, die Umwandlung: $Pb + 2AgCl \rightarrow PbCl_2 + 2Ag$.

Unter diesen Vorgängen habe ich früher die Umwandlung des Schwefels[1]) und die Reaktion zwischen Silberchlorid und Blei[2]) untersucht. Auch an den übrigen oben genannten Prozessen habe ich nun Affinitätsmessungen ausgeführt, und als erster in dieser Reihe kommt in dieser Abhandlung die Bildung des Ammoniumbleichlorids zur Besprechung. Die Beispiele sind so gewählt, dass mehrere der Prinzipien hervortreten können, welche der Affinitätsbestimmung bei kristallinischen Vorgängen zugrunde gelegt werden müssen.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, in wie hohem Masse das Aufsuchen dieser Prinzipien durch Anwendung des fruchtbaren Begriffs des chemischen Potentials erleichtert wird. Die Affinität ist immer als eine Potentialänderung zu betrachten und lässt sich sehr oft auf die Potentialänderung eines einzigen Stoffs zurückführen. Für die einfache polymorphe oder isomere Umwandlung ist durch diese Betrachtung gewöhnlich nichts gewonnen. Bei den Vorgängen der zweiten Kategorie zeigt sich aber die Einführung des Potentialbegriffs schon nützlich. Die Affinität der Kaliumbleisulfatbildung z. B., welche nach folgendem Schema verläuft: $K_2SO_{4\,\mathrm{kr.}} + PbSO_{4\,\mathrm{kr.}} \rightarrow K_2SO_4 . PbSO_{4\,\mathrm{kr.}}$, lässt sich als eine Potentialänderung von einer der Komponenten auffassen. In einem Gemisch von Kaliumsulfat und Doppelsalz hat das Bleisulfat ein chemisches Potential, das von dem des reinen Salzes verschieden ist. Der Unterschied ist eben die Bildungsaffinität. Die Aufgabe ist somit auf die Messung der Potentialdifferenz eines einzigen Stoffs in zwei Systemen beschränkt worden. Bei der Umwandlung:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 371 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 645 (1906).

$Na_2SO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2NaCl$ muss die Affinität gleich dem Unterschied sein, welchen das Potential des Natriumsulfats in reinem Salze und im System $K_2SO_4 + KCl + NaCl$ aufweist. Die Aufgabe wird auch hier in ähnlicher Weise reduziert.

Ferner wird es möglich sein, z. B. bei einer doppelten Umsetzung durch Zusatz eines fremden Stoffs, ein bestimmtes messbares Potential eines neuen Stoffs in den beiden reziproken Systemen zu erzeugen. Der Zusatz ist dann so zu wählen, dass ein leicht bestimmbares Potential hervorgebracht wird. Und es muss natürlich darauf geachtet werden, dass die ursprünglichen Systeme nicht geändert werden, dass sie sich also unter den neuen Bedingungen stabil oder wenigstens metastabil (in Ostwaldschem Sinne) verhalten.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Anwendung des Prinzips der chemischen Potentialänderung anzudeuten. Die Einzelheiten werden hervorgehen aus den in dieser und in nachfolgenden Abhandlungen mitgeteilten Versuchen. Wegen der Reaktionsträgheit kristallinischer Substanzen sind solche Versuche zur Messung der Potential- oder Affinitätsgrössen wenigstens zurzeit auf in bezug auf die kristallinischen Stoffe gesättigte, flüssige und gasförmige Systeme angewiesen. Die chemischen Potentiale in derartigen Lösungen sind aber für jede kristallinische Substanz unveränderlich und dem Potential des reinen Stoffs gleich, so dass die thermodynamische Behandlung dieser in chemischer Hinsicht sehr komplizierten Gemische in der Tat eine überaus einfache ist.

I. Die Gleichgewichte des Systems: Ammoniumchlorid—Bleichlorid—Wasser.

Wenn kristallinisches Bleichlorid mit norm. Ammoniumchloridlösung behandelt wird, so erleidet der Stoff eine leicht zu beobachtende Änderung, indem die klaren Kristalle trüb und undurchsichtig werden. Es wird offenbar eine Verbindung der beiden Chloride, von denen mehrere früher beschrieben worden sind, gebildet, was die Analyse der Reaktionsprodukte auch beweist. Wenn man zu den aus heissen konzentrierten $PbCl_2$ — NH_4Cl-Lösungen abgeschiedenen Kristallen der Doppelverbindung Wasser zusetzt, so werden diese ebenfalls verändert. Es muss dann eine Ammoniumchloridkonzentration zwischen 0-norm. und 1-norm. geben, bei der die beiden Bodenkörper neben der gesättigten Lösung koexistieren.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration wurde Bleichlorid und Doppeltsalz mit Ammoniumchloridlösungen verschiedener Konzen-

tration geschüttelt bis zur Sättigung bei der Versuchstemperatur 22·0° und dann der Gehalt an Blei in der gesättigten Lösung ermittelt. Diese Löslichkeitsbestimmungen, die bis zur Konzentration der gesättigten Ammoniumchloridlösung ausgedehnt wurden, ergaben eine aus drei Ästen bestehende Gleichgewichtskurve, den drei Bodenkörpern: Ammoniumchlorid, Bleichlorid und Doppelsalz entsprechend. Für das letztere wurde in verschiedener Weise die Formel $NH_4Cl.2PbCl_2$ gefunden, und diese Verbindung ist, wie aus den Gleichgewichtsbestimmungen hervorgeht, die einzig stabile bei gewöhnlicher Temperatur.

Tabelle 1 enthält die Versuchsdaten, und Fig. 1 stellt die Ergebnisse graphisch dar. Die Zahlen bedeuten Äquivalente in 1000 g Wasser.

Tabelle 1.

NH_4Cl	$PbCl_2$	NH_4Cl	$PbCl_2$	NH_4Cl	$PbCl_2$
0·0	0·0749	0·65	0·0105	2·5	0·0092
0·1	0·0325	0·7	0·0099	3·0	0·0112
0·2	0·0194	0·8	0·0087	4·0	0·0182
0·3	0·0153	0·9	0·0083	5·0	0·0296
0·4	0·0138	1·0	0·0080	6·0	0·0473
0·5	0·0130	1·2	0·0075	7·0	0·0774
0·55	0·0123	1·5	0·0073	7·29	0·0898
0·6	0·0113	2·0	0·0077	7·29	0·0

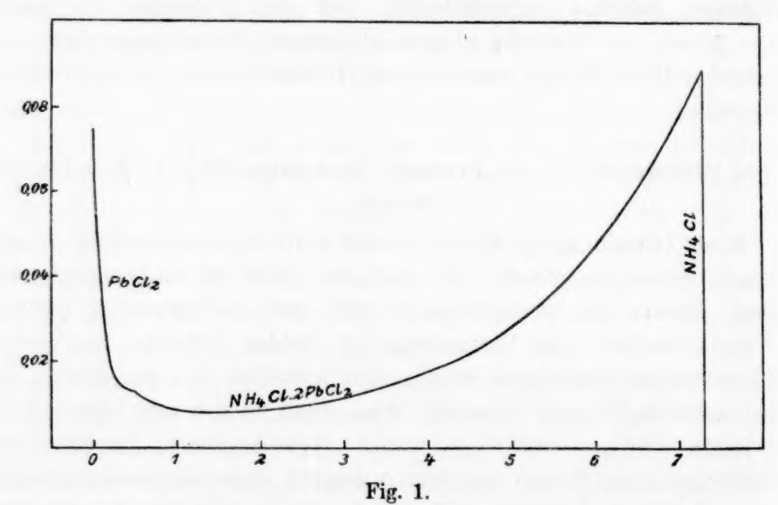


Fig. 1.

Bleichlorid und Doppelsalz sind im Schnittpunkte der entsprechenden Kurvenäste mit gesättigter Lösung in Gleichgewicht. Wie graphisch ermittelt werden kann, und wie es aus besondern Versuchen, in denen ein Gemisch der beiden Salze längere Zeit hindurch mit

0·5-norm. Ammoniumchlorid geschüttelt wurde, hervorgeht, entspricht dem Gleichgewicht die Konzentration 0·52 Ammoniumchlorid und 0·0127 Bleichlorid.

Foote und Levy[1]), welche dieselben Gleichgewichte bei 25° untersucht haben, fanden die Gleichgewichtskonzentration 0·53 Bleichlorid. Während frühere Forscher[2]) mehrere Verbindungen von Ammoniumchlorid und Bleichlorid dargestellt haben, fanden Foote und Levy ebenso wie ich nur eine einzige.

Auch bei ca. 100° habe ich die Gleichgewichte untersucht. Bleichlorid und Doppelsalz wurde mit verschiedenen Ammoniumchloridlösungen gekocht, und die Änderung des Chlorgehalts der Lösung bestimmt. Zu 50 ccm der Lösung, deren Anfangskonzentration mit c_0 bezeichnet ist (Tabelle 2), wurde 2 g Bleichlorid (*B*) oder Doppelsalz (*D*) zugesetzt und in 40 Min. gekocht. Die dadurch erhaltene Konzentration (Äquivalente Chlor in 1000 g Lösung) ist in der zweiten Kolonne nachstehender Tabelle angegeben.

Tabelle 2.

I		II		III	
c_0	1·106	c_0	1·299	c_0	1·404
D	1·167	*B*	1·310	*B*	1·385
D	1·236	*B*	1·304	*B*	1·381
D	1·299			*B*	1·406
D	1·375			*D*	1·408
D	1·387				
IV		**V**		**VI**	
c_0	1·272	c_0	1·571	c_0	1·430
B	1·273	*B*	1·490	*BD*	1·432
D	1·310	*B*	1·447	*BD*	1·436
D	1·403	*B*	1·440	*BD*	1·441
D	1·427	*B*	1·419	*BD*	1·437
D	1·386			Mittel	1·437
D	1·401				

In der letzten Versuchsreihe wurde ein Gemisch von 2 g Bleichlorid und 2 g Doppelsalz verwandt. Der Mittelwert dieser Versuche 1·437 darf als Gleichgewichtskonzentration angenommen werden.

II. Elektromotorische Bestimmung der Affinität mittels Bleielektroden.

Die oben erwähnte Anwendung des chemischen Potentials führt sofort zu einer Methode zur experimentellen Bestimmung der gesuchten

[1]) Amer. Chem. Journ. **35,** 227 (1906).

[2]) Randall, Amer. Chem. Journ. **15,** 494 (1893); Wells und Johnston, Zeitschr. f. anorg. Chemie **4,** 117 (1893).

Bildungsaffinität der Doppelverbindung. Diese Affinität muss einen Wert haben, der den Potentialunterschied des Bleichlorids in reinem Zustande und in einem Gemisch von Doppelsalz und Ammoniumchlorid gleich ist. Wir wollen aber zuerst das Problem allgemeiner betrachten:

Wenn AB eine chemische Verbindung darstellt, aus deren Komponenten zwei reversible Elektroden $A|$ und $B|$ dargestellt werden können, so lässt sich die Potentialänderung der Verbindung, wenn die Konzentration oder andere Faktoren geändert werden, mit der Kette:

$$A \mid AB \mid B$$

bestimmen. Wenn AB in einem Elemente in reinem kristallinischen Zustande, in einem andern Elemente in verdünnter Lösung vorhanden ist, so wird der Unterschied der elektromotorischen Kräfte die Lösungsaffinität des Salzes bei der betreffenden Konzentration darstellen[1]. Bildet sich mit einem neuen Stoff CD die chemische Verbindung $AB.CD$, und wird statt der verdünnten Lösung ein Gemisch von dieser Verbindung und CD, beide in kristallinischem Zustande, genommen, so erhalten wir die Elementkombination:

$$A \left| AB_{kr.} \right| B - B \left| \begin{matrix} AB.CD_{kr.} \\ CD_{kr.} \end{matrix} \right| A,$$

und die elektromotorische Kraft derselben muss somit die Bildungsaffinität der Doppelverbindung darstellen.

Im ersten Element haben wir den stromliefernden Vorgang:

$$A + B \rightarrow AB_{kr.}$$

im zweiten:

$$A + B + CD_{kr.} \rightarrow AB.CD_{kr.},$$

und der Unterschied wird also:

$$AB_{kr.} + CD_{kr.} \rightarrow AB.CD_{kr.}$$

Es wird aber nützlich sein, zwischen den beiden im zweiten Elemente sich abspielenden Vorgänge scharf zu unterscheiden. Erstens haben wir die direkte Elektrodenreaktion, bei der die Verbindung AB gebildet wird, zweitens wird sich aber dazu durch elektromotorische Addition die Verbindung CD hinzufügen. Der Charakter der letztern Additionsreaktion erhellt sehr deutlich aus der Tatsache, dass die Verbindung CD gar kein Elektrolyt zu sein braucht, was ich in einer spätern Experimentalarbeit ausführlich zeigen werde.

Im Falle des Ammoniumbleichlorids kann $A|$ und $B|$ eine Blei- und eine Chloridelektrode, z. B. eine Kalomelelektrode, darstellen. Wir erhalten dann die Kombination:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 662 (1906).

$$Pb \mid PbCl_{2\,kr.} \mid HgCl.Hg - Hg.HgCl \mid \begin{matrix} NH_4Cl.2PbCl_{2\,kr.} \\ NH_4Cl_{kr.} \end{matrix} \mid Pb$$

mit dem elektromotorischen Vorgange:

$$NH_4Cl_{kr.} + 2PbCl_{2\,kr.} \rightarrow NH_4Cl.2PbCl_{2\,kr.}$$

Bei der praktischen Ausführung der Versuche wurden die Einzelelemente für sich gemessen. Über die Bleiamalgamelektroden wurden die Bleisalze, im zweiten Element mit Ammoniumchlorid gemischt, geschichtet. Dann kamen die Flüssigkeiten, im ersten Element 0·3-norm. Ammoniumchlorid, gesättigte Bleichloridlösung oder 1·0-norm. Natriumchlorid — in Tabelle 3 sind diese Elemente mit den Zahlen, bzw. I, II und III bezeichnet — im zweiten Element Ammoniumchloridlösung, gesättigt und mit festem Salz in Berührung. Schliesslich die Kalomelelektrode. Konstante E. K. wurde nach wenigen Stunden bei konstanter Temperatur erreicht.

Tabelle 3.

	t	π_1	π_2	π	$\frac{d\pi}{dT}$
I	0	0·5246	0·5532	0·0286	
	22·05	0·5226	0·5531	0·0305	0·000091
	33·07	0·5214	0·5527	0·0313	0·000073
II	20·0	0·5239	0·5534	0·0295	0·000105
	40·0	0·5215	0·5531	0·0316	
III	22·0	0·5222	0·5531	0·0308	0·000082
	40·5	0·5203	0·5526	0·0323	

Für den Unterschied der beiden gemessenen E. K. ergibt sich nun hieraus:

$$\text{I} \quad \pi = 0{\cdot}0304 + 0{\cdot}000082\,(t - 20),$$
$$\text{II} \quad \pi = 0{\cdot}0295 + 0{\cdot}000105\,(t - 20),$$
$$\text{III} \quad \pi = 0{\cdot}0306 + 0{\cdot}000082\,(t - 20),$$

und als Mittel:

$$\pi = 0{\cdot}0302 + 0{\cdot}000090\,(t - 20).$$

III. Elektromotorische Bestimmung der Affinität mittels Ammoniumelektroden.

Wenn wir in den eben genannten Elementen die Funktionen des Bleis und Ammoniums umtauschen, ergibt sich folgende Kombination:

$$NH_4 \mid NH_4Cl_{kr.} \mid HgCl.Hg - Hg.HgCl \mid \begin{matrix} NH_4Cl.2PbCl_{2\,kr.} \\ PbCl_{2\,kr.} \end{matrix} \mid NH_4,$$

die natürlich im Prinzip für die Affinitätsbestimmung die nämlichen Dienste leisten kann. Tatsächlich ist sie aber auch praktisch brauchbar.

Eine Ammoniumelektrode erhalten wir, wenn Wasserstoff mit einem konstanten geringen Gehalt an Ammoniak über platinisiertes Platin geleitet wird, was durch ionentheoretische, sowie durch thermodynamische Erwägungen leicht abgeleitet werden kann. Am einfachsten betrachten wir eine bestimmte Kette, z. B.:

$$H, NH_3 \mid NH_4Cl \mid HgCl.Hg,$$

in der als direkte Elektrodenreaktion die Bildung von Chlorwasserstoff wirksam ist, zu dem aber durch elektromotorische Addition das Ammoniak hinzugefügt wird, so dass in der Tat eine reversible Ammoniumchloridbildung im Element stattfindet. Weil die Konzentration des Wasserstoffs und des Ammoniaks bei wechselnden Bedingungen des Elements, d. h. bei wechselnder Ammoniumchloridkonzentration, konstant gehalten wird, muss die E. K. gleichzeitig die Änderungen des Ammoniumchloridpotentials anzeigen.

Im zweiten Element:

$$H, NH_3 \left| \begin{matrix} NH_4Cl.2PbCl_{2\,kr.} \\ PbCl_{2\,kr.} \end{matrix} \right| HgCl.Hg,$$

muss die Konzentration der Lösung — da sowohl Bleichlorid wie Doppelsalz als Bodenkörper zugegen sind — gleich der Gleichgewichtskonzentration sein, für die wir oben den Wert $c = 0{\cdot}52$-norm. gefunden haben. Da Blei in den Elektroden nicht auftritt, und die Konzentration der Bleisalze im Gleichgewicht sehr gering ist, so können wir die Bleisalze ganz fortlassen und nehmen als Lösung nur ein Ammoniumchlorid der Konzentration 0·52-norm.

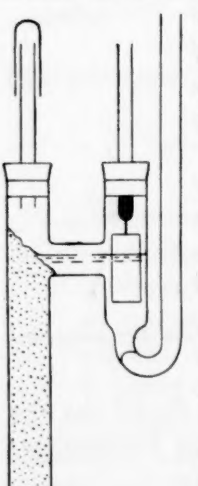


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt das benutzte Element. Die Kalomelelektrode ist durch eine hohe Schicht von Sand von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt. Das Volumen derselben betrug nur ca. 1·5 ccm, um eine schnelle Sättigung zu erreichen. Der Wasserstoff wurde durch 5 Liter einer 0·05-norm. Ammoniaklösung geleitet und erhielt dadurch einen konstanten Gehalt an Ammoniak.

Die 0·52-norm. Lösung wurde nicht direkt verwendet, aber vier Lösungen der Konzentration 0·4, 0·5, 0·55 und 0·65. Aus den mit diesen Lösungen erhaltenen E. K. liess sich die der Gleichgewichtskonzentration entsprechende leicht interpolieren. Die Zahlen, die sich auf 18° beziehen, sind unten verzeichnet:

Tabelle 4.

c	π		$\Delta\pi$
gesättigt	0·6931	Mittel 0·6924	
„	0·6917		
0·40	0·8288		0·1364
0·50	0·8200		0·1276
0·55	0·8104		0·1180
0·65	0·8014		0·1094

In der dritten Kolonne befindet sich der Unterschied zwischen den mit gesättigter und verdünnter Lösung erhaltenen Werten. Für die Konzentration 0·52 interpoliert sich:

$$\pi_{18} = 0{\cdot}122\,,$$

und diese Zahl stellt somit die Affinität in elektromotorischem Masse dar. Sie soll weiter unten mit den mittels Bleielektroden gefundenen Werten verglichen werden.

IV. Bestimmung der Affinität tensimetrisch durch Messung des Wasserpotentials in Ammoniumchloridlösungen.

Zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der differentialen Lösungsaffinität habe ich früher[1]) den Ausdruck:

$$x \cdot \frac{dA_1}{dx} + (1-x)\frac{dA_2}{dx} = 0$$

abgeleitet und denselben auf die Schwefelsäure—Wassergemische verwendet. Es lässt sich aber ebenfalls zur Berechnung der Bildungsaffinität kristallinischer Doppelsalze benutzen, wenn die entsprechenden Gleichgewichtsdaten bekannt sind.

Die Berechnung der A_1-Kurve, welche die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsaffinität des Ammoniumchlorids darstellt, geschieht in ganz derselben Weise, wie in der frühern Arbeit gezeigt wurde. Wir müssen also zuerst die A_2-Kurve berechnen, was mittels der Dampfdruckdaten möglich ist.

Wie früher gezeigt[2]), gilt die Beziehung:

$$A_2 = -RT\ln\Pi + RT\ln\frac{\alpha_0}{1+\alpha_0} - RT\ln\frac{\alpha}{1+\alpha}\,, \qquad (1)$$

wo Π den reduzierten Dampfdruck, α_0 den Dissociationsgrad der Wasserdampfdoppelmoleküle bei gesättigtem Dampf, α die entsprechende Grösse für die Lösung bedeutet. Die beiden letzten Glieder der Gleichung geben die Korrektion an, die wegen der Abweichung der Dämpfe von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 641 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 709 (1910).

den Gasgesetzen eingeführt werden muss. Da $\alpha > \alpha_0$, wird die Korrektion immer negativ sein.

Um die Formel für A_2 leichter benutzen zu können, habe ich nun die Korrektion ein für allemal bei wechselndem Π und wechselnder Temperatur berechnet. Wenn das Massenwirkungsgesetz für die Wasserdampfdissociation gültig ist, haben wir:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{K}{p_0 \Pi . 1{\cdot}2432},$$

wo der Faktor $\frac{K}{p_0}$ nach Berechnungen von E. Bose[1]) zwischen 0° und 200° bekannt ist. Es lässt sich also die Beziehung zwischen α und Π und somit auch zwischen Π und der Korrektion aus dieser Gleichung ableiten.

Die nötigen Daten sind in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt. Die Korrektion, die in $^0/_0$ angegeben ist, ist berechnet nach:

$$[^0/_0] = \frac{\log\frac{\alpha_0}{1+\alpha_0} - \log\frac{\alpha}{1+\alpha}}{\log \Pi} \cdot 100 = \frac{D}{\log \Pi} . 100 .$$

Tabelle 5.

t	$\frac{K}{p_0}$	$\Pi \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$	α_0
0	8·52304	6·795	0·93367
50	6·64891	5·3482	0·91788
100	6·05276	4·8687	0·91083
150	5·98688	4·8157	0·90998

Tabelle 6.

α	$-\log \Pi_{0^0}$	$-D_0$	$[^0/_0]_{0^0}$
0·99	0·8614	0·01296	1·505
0·98	0·5525	0·01075	1·95
0·97	0·3698	0·00849	2·30
0·96	0·2380	0·00619	2·60
0·95	0·1341	0·00387	2·88
0·94	0·04812	0·00151	3·13
0·93	— 0·02688	— 0·00090	3·35
0·92	— 0·09100	— 0·00333	3·66

α	$-\log \Pi_{50^0}$	$-D_{50^0}$	$[^0/_0]_{50^0}$
0·99	0·9654	0·01682	1·742
0·98	0·6565	0·01461	2·23
0·97	0·4738	0·01235	2·61
0·96	0·3420	0·01005	2·93

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 269 (1908).

α	$-\log \Pi_{50^\circ}$	$-D_{50^\circ}$	$[\%]_{50^\circ}$
0·95	0·2382	0·00773	3·24
0·94	0·1521	0·00537	3·53
0·93	0·0771	0·00296	3·84
0·92	0·01298	0·00053	4·08
0·91	— 0·04541	— 0·00195	4·30

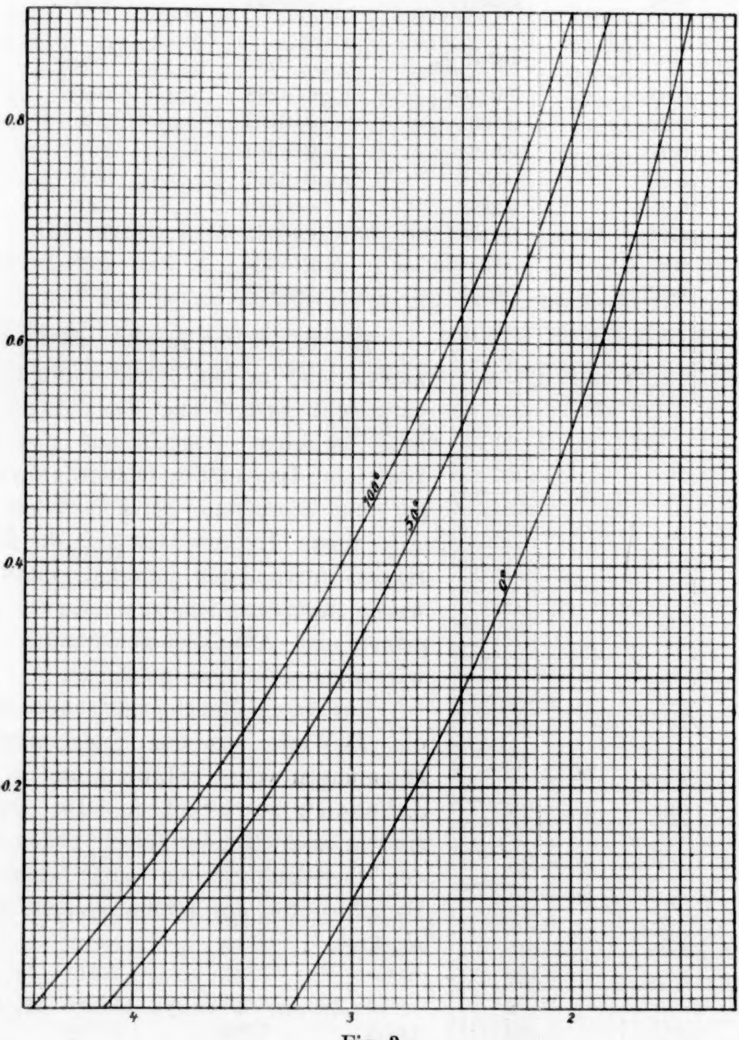


Fig. 3.

α	$-\log \Pi_{100^\circ}$	$-D_{100^\circ}$	$[\%]_{100^\circ}$
0·99	1·0062	0·01856	1·845
0·98	0·6973	0·01635	2·35

α	$-\log \Pi_{100^0}$	$-D_{100^0}$	$[^0/_0]_{100^0}$
0·97	0·5146	0·01409	2·74
0·96	0·3828	0·01179	3·08
0·95	0·2790	0·00947	3·40
0·94	0·19289	0·00711	3·68
0·93	0·11789	0·00470	3·98
0·92	0·05377	0·00227	4·22

α	$-\log \Pi_{150^0}$	$-D_{150^0}$	$[^0/_0]_{150^0}$
0·99	1·0110	0·01878	1·857
0·98	0·7021	0·01657	2·36
0·97	0·5194	0·01431	2·76
0·96	0·3876	0·01201	3·10
0·95	0·2838	0·00969	3·42
0·94	0·19764	0·00733	3·71
0·93	0·12365	0·00492	3·98
0·92	0·05853	0·00249	4·26

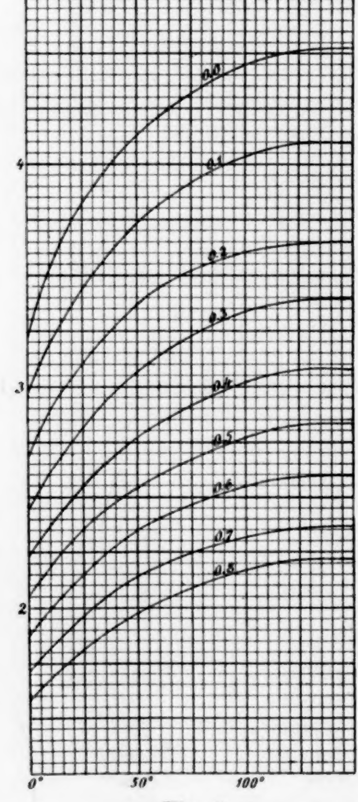


Fig. 4.

Die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen sind in Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt. Erstere zeigt den Zusammenhang zwischen $-\log \Pi$ und $[^0/_0]$ bei konstanter Temperatur, letztere zwischen $[^0/_0]$ und Temperatur bei konstantem Π. Aus diesen Figuren lässt sich die Korrektion interpolieren innerhalb eines so weiten Konzentrationsbereichs, wie allgemein zu Affinitätsberechnungen bei wässerigen Lösungen genügend.

Für Ammoniumchloridlösungen sind die Π-Werte aus den Siedepunktsbestimmungen von Gerlach[1]) und S. M. Johnson[2]) zu berechnen. Die Daten sind in nachfolgender Tabelle neben den den Siedetemperaturen entsprechenden Dampfdrucken des reinen Wassers verzeichnet.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 413 (1887).

[2]) Trans. Roy. Soc. Edinburgh **45**, 193 (1908).

Tabelle 7.

x	t	p	x	t	p
0·0214	101·00	787·6	0·1132	106·60	957·9
0·0313	101·52	802·4	0·1177	107·00	971·1
0·0409	101·98	815·4	0·1268	107·56	990·2
0·0497	102·46	829·5	0·1316	108·00	1004·9
0·0582	102·96	844·1	0·1385	108·45	1021·5
0·0668	103·48	859·7	0·1457	109·00	1039·6
0·0750	104·00	875·4	0·1592	110·00	1075·4
0·0774	104·16	880·4	0·1726	111·00	1112·1
0·0869	104·88	902·7	0·1859	112·00	1149·8
0·0909	105·00	906·4	0·2000	113·00	1188·6
0·1032	105·81	932·3	0·2266	114·80	1261·2
0·1044	106·00	938·3			

Aus diesen Zahlen sind nun die Werte von Π bei den Siedetemperaturen und $A_{2\,(\text{unkorr.})}$ nach $A = -RT \ln \Pi$ bestimmt. Aus den Π-Werten sind ferner die Korrektion [$^0/_0$] durch graphische Interpolation mittels der Fig. 4 und daraus $A_{2\,(\text{korr.})}$ bei dem Siedepunkte ermittelt. Schliesslich ist A_2 bei 100^0 durch Annahme von Temperaturproportionalität berechnet.

Tabelle 8.

x	$A_{2\,(\text{unkorr.})}$	[$^0/_0$]	$A_{2\,(\text{korr.})}$	A_2
0·0214	26·5	4·46	25·3	25·2
0·0313	40·4	4·44	38·6	38·4
0·0409	52·4	4·40	50·1	49·8
0·0497	65·2	4·35	62·4	62·0
0·0582	78·3	4·31	74·9	74·3
0·0668	92·1	4·28	88·2	87·4
0·0750	105·8	4·21	101·4	100·3
0·0774	110·1	4·18	105·5	104·3
0·0869	129·2	4·15	123·8	122·2
0·0909	132·2	4·14	126·7	125·0
0·1032	153·7	4·08	147·4	145·1
0·1044	158·6	4·07	152·1	149·7
0·1132	174·4	4·04	167·4	164·5
0·1177	184·9	4·02	177·4	174·1
0·1268	200·4	3·98	192·4	188·6
0·1316	211·3	3·96	203·0	198·7
0·1385	223·9	3·94	215·1	210·3
0·1457	237·6	3·89	228·3	222·9
0·1592	263·9	3·84	253·8	247·2
0·1726	290·2	3·79	279·2	271·2
0·1859	316·4	3·73	304·6	295·1
0·2000	342·7	3·68	330·1	319·0
0·2266	389·9	3·58	375·9	362·5

Bei den konzentriertern Lösungen ist A_2 nicht ganz der Temperatur proportional, und der davon herrührende Fehler kann auf ca. 50 Kal. im Resultat geschätzt werden. Diese Grösse muss zum berechneten Wert der Bildungsaffinität addiert werden.

Die Zahlen in der letzten Kolonne können durch folgende Ausdrücke dargestellt werden:

$$A_2 = -33.5 + 1762\,x \tag{a}$$

$$A_2 = 1023\,x + 4100\,x^2, \tag{b}$$

von welchen erstere für die konzentriertern Lösung bis $x = 0.09$, letztere für die verdünntern Lösungen gültig ist. Bei $x = 0.09$ geben die beiden Ausdrücke identische Werte, und auch die Richtung der Kurven, durch $\frac{dA_2}{dx}$ bestimmt, werden hier gleich. Mit Hilfe der Grundgleichung ergibt sich nun:

$$\frac{dA_1}{dx} = -\frac{1-x}{x} \cdot \frac{dA_2}{dx}$$

oder:

$$A_1 = \int \frac{dA_2}{dx}\left(1 - \frac{1}{x}\right) dx.$$

Mit Gleichung (a) finden wir:

$$\frac{dA_2}{dx} = 1762$$

und:

$$A_1 = 1762\,(x - \ln x) + k_1. \tag{c}$$

Die Gleichung (b) ergibt:

$$\frac{dA_2}{dx} = 1023 + 8200\,x$$

und:

$$A_1 = -1023 \ln x - 7177\,x + 4100\,x^2 + k_2. \tag{d}$$

Die differentiale Lösungsaffinität ist nun durch diese beiden Gleichungen gegeben. Die Werte der Konstanten k_1 und k_2 ergeben sich aus der Betrachtung, dass A_1, nach (c) berechnet, bei der Sättigungskonzentration $x = 0.206$ den Nullwert annehmen muss, und dass die beiden Gleichungen bei $x = 0.09$ identische Werte geben müssen. Für die Berechnung der Bildungsaffinität des Ammoniumbleichlorids ist aber die Kenntnis der Konstanten ohne Bedeutung.

Die Bildungsaffinität ist nämlich gleich dem Unterschied der A_1-Werte bei der Sättigungskonzentration $x = 0.206$ und der Konzentration, bei der die beiden Bodenkörper $PbCl_2$ und $NH_4Cl.2PbCl_2$ bei 100° koexistieren. Für diese Konzentration ist im ersten Kapitel der Wert 1.437 Äquivalente Cl in 1000 g Lösung. In dieser Lösung ist sowohl

Ammoniumchlorid wie Bleichlorid vorhanden, und zwar sind die Konzentrationen in Äquivalenten ausgedrückt:

	NH_4Cl	$PbCl_2$
in 1000 g Lösung	1·277	0·160
in 1000 g Wasser	1·404	0·176

Wegen der relativ hohen Bleikonzentration findet eine bedeutende Komplexbildung statt, und die daraus hervorgehende Verminderung der Ammoniumchloridkonzentration lässt sich mit Berücksichtigung der von v. Ende[1]) ausgeführten Untersuchungen auf 0·14 schätzen. Wir müssen also mit der Gleichgewichtskonzentration des Ammoniumchlorids 1·26 oder $x = 0{\cdot}0221$ rechnen.

Aus Formel (c) ergibt sich dann:

x	A_1
0·206	$3147 + k_1$
0·090	$4400 + k_1$
	Differenz 1253

und aus Formel (d):

x	A_2
0·09	$1850 + k_2$
0·0221	$3742 + k_2$
	Differenz 1892

Die Bildungsaffinität eines Mols der Verbindung $NH_4Cl.2PbCl_2$ aus dem Einzelsalze beträgt also nach diesen Daten: $A = 1253 + 1892 + 50$ oder:

$$\underline{A = 3195 \text{ Kal.}}$$

V. Vergleich der Ergebnisse, Berechnung der Wärmetönung.

Mit den Bleielementen wurde oben gefunden:

$$\pi = 0{\cdot}0302 + 0{\cdot}000090\,(t - 20),$$

und hieraus berechnet sich die Affinität, in Kalorien ausgedrückt, und für ein Mol (d. h. vier Äquivalente) des Doppelsalzes:

$$A = 2780 + 8{\cdot}3\,(t - 20).$$

In den Ammoniumelementen ist ein Äquivalent einem ganzen Mol des Doppelsalzes entsprechend, und die E. K. ist hier auch etwa viermal so gross wie die des Bleielements: $\pi = 0{\cdot}122$ bei 18°. In Kalorien ausgedrückt, wird die Affinität:

$$A_{18^0} = 2810.$$

Schliesslich wurde tensimetrisch gefunden:

$$A_{100^0} = 3195.$$

Wenn wir aus den beiden letzten Zahlen der Temperaturkoeffizienten:

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 162 (1903).

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{60^0} = 4{\cdot}8$$

ableiten, während die elektrometrische Bestimmung den Wert:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{30^0} = 8{\cdot}3$$

ergibt, so haben wir für die fehlende Übereinstimmung eine einfache Erklärung in der Ungenauigkeit des tensimetrischen Wertes. Weder die Gleichgewichtskonzentration, noch die Temperaturabhängigkeit der Lösungsaffinität des Wassers ist hier mit hinreichender Genauigkeit bekannt, um eine einwandfreie Berechnung durchführen zu können. Die Rechnungen sind hier hauptsächlich deshalb mitgeteilt worden, um die Anwendung der Gleichung:

$$x\frac{dA_1}{dx} + (1-x)\frac{dA_2}{dx} = 0$$

zur Ermittlung von Bildungsaffinitäten zu zeigen. Ich wünsche aber insbesondere hervorzuheben, dass die hier auftretende Diskrepanz durch keine prinzipielle Schwäche der angewandten Formeln verursacht ist, und dass sogar eine sehr genaue Berechnung von Bildungsaffinitäten — wie ich in einer bald nachfolgenden Arbeit zeigen werde — auf den nämlichen Prinzipien basiert werden kann.

Ob aus den Zahlen auf eine Temperaturänderung der spezifischen Wärmen geschlossen werden kann, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls kann die tensimetrische Bestimmung die Zuverlässigkeit der E. K. nicht stören, und wir müssen wenigstens zwischen 20° und 40° den hier gefundenen Temperaturkoeffizienten annehmen. Eine Berechnung der Wärmetönung des elektromotorischen Vorgangs ist dann nach der Helmholtzschen Formel möglich.

Für die Bildungswärme des Doppelsalzes aus den Einzelsalzen ergibt sich in dieser Weise:

$$U = 2780 - 293\,.\,8{\cdot}3$$

$$\underline{U = 350 \text{ Kal.}}$$

Die Wärmetönung hat somit einen kleinen positiven Wert und ist von der entsprechenden Affinität sehr verschieden.

Von der weitern Besprechung dieser Zahlen werde ich absehen bis zur Vollendung von Messungen über die spezifischen Wärmen, die in Angriff genommen sind.

Kopenhagen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen.

(Zweite Mitteilung.)

Von

The Svedberg und **Katsuji Inouye.**

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 3. 11.)

In der vorigen Mitteilung[1]) hat der eine von uns über die Grundlagen eines auf Messung von zeitlichen Konzentrationsschwankungen ruhenden Verfahrens zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für disperse Systeme berichtet und einige orientierende Versuchsreihen mitgeteilt. Untersucht wurde ein Goldhydrosol mit einem mittlern Teilchendiameter von 58 $\mu\mu$ und eine Quecksilbersuspension mit einem mittlern Teilchendiameter von 142 $\mu\mu$. Es ergab sich, dass bei grosser Verdünnung das Verhältnis zwischen der beobachteten und der bei strenger Gültigkeit der Gasgesetze zu erwartenden Kompressibilität innerhalb der Fehlergrenzen gleich Eins war, und dass dieses Verhältnis mit steigender Konzentration sich kontinuierlich verkleinerte. Für die grobdisperse Quecksilbersuspension erfolgte diese Abnahme der Kompressibilität viel rascher als bei dem Goldsol. Bei grosser Verdünnung entsprach auch die Häufigkeitsverteilung gut der nach der Theorie zu erwartenden.

Wir haben nun diese Untersuchung gemeinschaftlich fortgesetzt, besonders um über folgende Fragen Auskunft zu erhalten:

1. Ist bei unendlicher Verdünnung das Kompressibilitätsverhältnis genau gleich eins?

2. Welche Beziehung besteht zwischen Kompressibilität, Konzentration und Teilchengrösse?

3. Kann die Kompressibilität durch Zusätze von kristalloiden oder kolloiden Fremdstoffen beeinflusst werden?

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 547—556 (1910).

4. Ist die Kompressibilität von der Natur der dispersen Phase abhängig?

* * *

Da die von M. v. Smoluchowski gegebenen theoretischen Grundlagen in der vorigen Mitteilung ausführlich besprochen sind, so können wir uns bezüglich der Bedeutung der gemessenen und berechneten Grössen damit begnügen, darauf hinzuweisen.

Die Versuchsmethodik war der bei der vorigen Untersuchung benutzten sehr ähnlich. Die Bestimmungen wurden auch diesmal mit Hilfe des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops (Objektiv D^*-Zeiss, Okular Huygens 4-Zeiss) durch direkte Beobachtung ausgeführt. Um die persönlichen Fehler möglichst herabzudrücken, war aber folgende Einrichtung getroffen: Zwischen dem Spalt und der zweiten Beleuchtungslinse war nahe an dem Spalt im Wege des beleuchtenden Lichts eine mit vier äquidistanten kleinen sektoriellen Ausschnitten versehene Scheibe aus schwarzem Karton eingeschaltet, die mittels eines Elektromotors und einer Übertragsvorrichtung mit passender Geschwindigkeit in Rotation gehalten werden konnte. Die zu untersuchende kolloide Lösung wurde also in bestimmten, gleich weit entfernten Zeitpunkten ganz kurz (0·12 Sek.) beleuchtet, wodurch die Bestimmung der Teilchenzahl wesentlich erleichtert wurde. Um auch die Nullen, d. h. die Beobachtungen, bei denen kein Teilchen sich im Gesichtsfeld befindet, richtig zu bekommen, waren an der rotierenden Scheibe Kontaktstifte befestigt, von denen einer bei jeder Beleuchtung den Strom zu einem kleinen elektrischen Ringwerk schloss. Nach einiger Übung gelang es, die Beobachtung und das Niederschreiben der Teilchenzahl sogar bei einer Geschwindigkeit von 39 Belichtungen pro Minute auszuführen. Dabei durfte natürlich das Auge zwischen den einzelnen Bestimmungen nicht vom Mikroskop entfernt werden, so dass die Zahlen „blind" geschrieben werden mussten.

Als Beispiel seien hier zwei Beobachtungsreihen in extenso mitgeteilt. Die Striche bedeuten kleine Pausen. In Fig. 1 und 2 ist der Anfang der Reihen graphisch wiedergegeben.

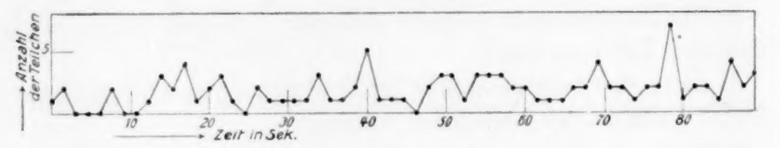


Fig. 1.

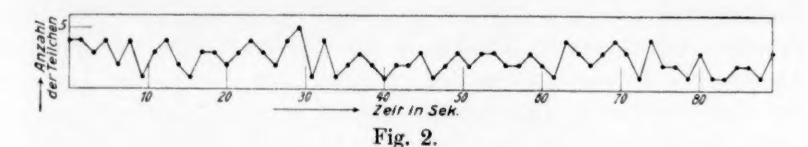


Fig. 2.

Goldhydrosol 37 auf das 50fache Volumen verdünnt.

1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 1 3 1 1 2 5 1 1 1 0 2 3 3 1
3 3 3 2 2 1 1 1 2 2 4 2 2 1 2 2 6 1 2 2 1 4 2 3 4 5 2 4 1 1 4 1 3 1 1 4 2 3
1 0 0 1 0 0 4 2 1 1 2 3 1 2 3 2 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1 1 — 2 1 1 0 0 1 3 2 0
0 0 0 0 1 0 0 1 1 0 0 0 1 0 0 0 2 3 2 2 1 0 0 2 1 1 0 0 0 0 2 0 1 0 0 1 —
3 3 3 1 2 2 0 0 0 2 3 1 2 2 1 0 2 4 0 1 1 1 0 2 — 1 2 2 2 1 1 2 2 3 1 0 0
0 1 1 0 3 3 1 1 1 0 2 1 0 1 1 0 0 1 0 1 0 3 0 1 1 3 1 2 1 2 1 0 1 0 1 2 1 1
1 1 2 1 1 — 1 0 0 0 3 2 2 1 0 1 2 3 0 2 0 1 2 1 2 1 3 2 1 1 1 0 1 1 0 0 2
3 3 1 2 2 4 2 1 1 0 0 0 1 2 0 3 0 1 0 1 0 0 2 2 1 7 3 4 4 1 0 1 0 1 0 0 2 1
1 2 2 1 1 4 4 4 4 2 1 2 1 1 4 4 0 1 3 2 1 2 3 3 1 4 3 1 3 0 1 1 2 2 2 1 2 3
3 1 0 1 2 1 1 1 1 2 2 2 4 1 2 2 3 1 1 1 3 3 2 2 1 3 2 1 1 0 0 0 0 4 1 0 4 3
2 0 1 2 1 2 0 0 1 1 3 2 2 2 3 1 2 0 0 — 2 5 3 2 1 2 0 3 3 2 3 3 1 1 1 1 0
0 2 1 0 0 2 2 0 1 3 0 1 1 3 2 1 1 3 1 2 0 0 1 0 1 3 1 4 3 2 2 1 1 2 2 1 1 2
2 3 2 3 4 4 2 2 2 3 0 3 2 1 4 2 1 5 3 2 2 0 0 2 0 2 1 4 2 1 2 3 2 3 2 0 4 3
1 1 2 3 1 2 0 0 3 3 1 4 2 2 3 4 5 2 1 3 4 1 1 0 4 1 2 3 2 2 2 2 0 2 2 1

Zweiter Versuch mit dem auf das $1\frac{1}{2}$fache Volumen verdünnten Gummigutthydrosol I.

4 4 3 4 2 4 1 3 4 2 1 3 3 2 3 4 3 2 4 5 1 4 1 2 3 2 1 2 2 3 1 2 3 2 3 3
2 2 3 2 1 4 3 2 3 4 3 1 4 2 2 1 3 1 1 2 2 1 3 2 1 1 3 3 2 2 2 1 — 4 2 3 3
4 2 3 2 2 4 2 2 4 1 4 5 3 4 2 3 3 5 1 3 2 1 4 4 2 2 1 2 2 5 4 2 3 3 2 3 3 4
3 4 2 2 4 3 2 4 2 4 4 1 2 3 2 1 3 3 2 2 3 4 3 2 4 4 3 3 3 2 1 5 2 2 1 4 2 3
4 3 2 3 3 2 1 2 2 2 4 4 6 3 4 2 2 4 3 2 2 3 2 4 3 3 3 4 2 2 1 1 3 2 2 4 4 4
3 3 5 4 2 2 4 4 3 2 3 1 3 1 3 2 3 3 2 3 1 1 5 4 4 3 4 3 2 0 4 2 5 4 2 — 3
2 2 1 2 3 2 4 5 3 4 3 1 5 1 2 3 3 6 2 2 1 3 2 2 2 1 1 3 2 3 2 2 1 2 2 2 2 1
3 3 4 4 4 4 3 3 2 2 2 1 2 3 2 3 4 2 3 3 2 1 2 3 4 3 1 1 4 2 2 — 1 2 3 2 3
1 2 2 2 2 4 2 0 2 2 2 3 2 3 1 3 3 2 2 1 4 3 2 3 2 2 3 2 2 2 2 1 2 3 1 3 2 2
0 2 1 2 1 2 2 1 2 2 2 3 3 2 3 2 2 2 1 2 2 2 0 2 3 4 4 4 4 5 3 2 2 2 2 1 3 3
2 0 1 1 3 2 2 2 3 2 2 1 3 2 3 1 2 2 4 2 1 1 1 3 2 1 1 2 3 4 2 1 — 2 3 2 2
2 1 0 2 0 4 3 2 3 2 2 3 2 2 0 4 2 2 2 1 2 1 1 1 2 3 2 3 2 2 1 1 2 2 3 1 2 2
1 2 2 4 1 4 4 2 3 1 3 3 2 2 2 1 2 3 2 2 0 2 2 4 1 1 1 2 2 1 2 3 1 2 2 2 2 —
3 4 2 3 2 3 3 0 0 2 3 3 0 1 2 3 2 3 2 2 5 2 2 2 3 1 1 2 2 4 1 2 2 2 3 4 3 2
3 1 4 3 4 2 3 4 2 2 3 4 3 3 3 4 4 2 1 2 3 4 3 3 4 4 3 2 2 5 4 2 4

Bei dem ersten Versuch war das Kompressibilitätsverhältnis genau gleich Eins, bei dem zweiten Versuch gleich 0·712. Aus den Figuren geht auch deutlich hervor, dass die Schwankungen im erstern Falle am grössten sind.

Die Tiefe des beleuchteten kleinen Volumens betrug, wo nicht anders angegeben wird, immer 2 μ. Sie wurde durch Einstellen der

Spalttrommel auf einen bestimmten Skalenteil konstant gehalten. Durch Einlegen verschiedener Blenden in das Okular konnte eine geeignete Anzahl von Teilchen abgegrenzt werden. Als Lichtquelle benutzten wir eine elektrische Handregulierbogenlampe mit horizontaler positiver Kohle für maximal 30 Amp. (von Fuess-Berlin bezogen), die wir bei 20—25 Amp. brennen liessen. Dieselbe erwies sich, was die Konstanz des Kraters betrifft, viel günstiger als die selbstregulierenden Lampen mit schräggestellten Kohlen. Der Strom wurde von einem rotierenden Gleichstromumformer geliefert.

Unter den Fehlerquellen sind die folgenden am meisten hervortretend:

1. Die Tiefe des optisch abgegrenzten Volumens war nicht scharf definiert.

2. Die Helligkeit der zur Beleuchtung dienenden Lichtquelle war nicht ganz konstant.

3. Jede untersuchte kolloide Lösung enthielt Teilchen von etwas verschiedener Grösse.

Die erste dieser Fehlerquellen ist in der Konstruktion des Siedentopf-Zsigmondyschen Spaltultramikroskops begründet (siehe Fig. 3) und lässt sich durch Verwendung eines Spiegelkondensators, z. B. des neuen Kardioidultramikroskops von Siedentopf zum Teil beseitigen.

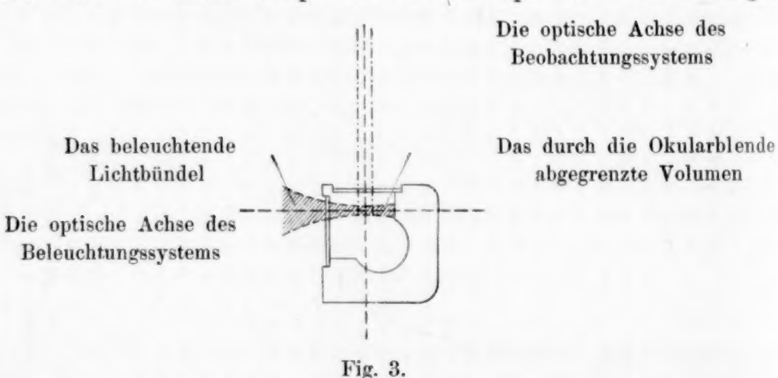


Fig. 3.

Bei diesem letztern befindet sich die kolloide Lösung während der Beobachtung zwischen zwei Quarzplatten eingeschlossen, welche also die Tiefe des beobachteten kleinen Volumens mechanisch abgrenzen (siehe Fig. 4). Nach einer brieflichen Mitteilung von Prof. M. v. Smoluchowski sollen seine Formeln auch in diesem Falle ihre volle Gültigkeit behalten. Da es jedoch, wie er auch hervorhebt, sehr wohl möglich ist, dass die Wände der Küvette Kräfte elektrischer oder

kapillarer Natur auf die Teilchen ausüben können, ist es wichtig, die Erscheinung zuerst[1]) in solchen Teilen der zu untersuchenden kolloiden Lösung zu studieren, die von den Wänden weit entfernt sind (Fig. 3). Diese Bedingung kann nur bei Anwendung des Siedentopf-Zsigmondyschen Spaltultramikroskops genügt werden[2]).

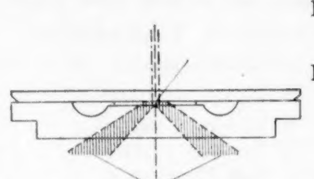


Fig. 4.

Die zweite Fehlerquelle kann unter Benutzung von elektrischem Bogenlicht kaum vermieden werden, und andere künstliche Lichtquellen sind zu schwach. Mit Sonnenlicht und einem sehr gut funktionierenden Uhrwerkheliostaten liesse sich vielleicht dieser Fehler ein wenig herabdrücken, wenn man aber die besonders in den nördlichen Ländern oft ziemlich launenhaften Witterungsverhältnisse in Betracht zieht, so erscheint dieser Ausweg nicht sehr verlockend.

Die dritte Fehlerquelle suchten wir durch Verwendung von möglichst „gleichkörnigen" Solen zu vermeiden. Wenn man mit sehr inkonstanten Lichtquellen arbeitet, wirkt diese Fehlerquelle besonders störend, denn in einem nicht gleichkörnigen Sol sieht man bei intensiver Beleuchtung mehr Teilchen als bei schwacher Beleuchtung. Auch unter Verwendung von konstanten Lichtquellen würde sie die Bestimmungen in hohem Grade erschweren, weil ja die Empfindlichkeit des Auges nicht ganz konstant ist.

Übrigens möchten wir bemerken, dass es erst nach ziemlich langer Übung gelingt, gute Beobachtungen zu machen, und dass die Fehler sich unter ungünstigen Verhältnissen in einzelnen Versuchsreihen so anhäufen können, dass die erhaltenen Zahlenwerte ganz unbrauchbar werden.

---

[1]) Über Versuche mit dem Siedentopfschen Kardioidultramikroskop wird später berichtet werden.

[2]) Vor kurzem ist von F. Jentzsch, Verh. d. d. phys. Ges. **12**, 992—994 (1910), ein Spiegelkondensor konstruiert worden, mit dem man weit von den Wänden der Küvette beobachten kann. Die Tiefe des beleuchteten Volumens scheint jedoch nicht schärfer als bei dem Siedentopf-Zsigmondyschen Spaltultramikroskops definiert zu sein.

A. Beobachtungen an Goldhydrosolen.

Die untersuchten Goldhydrosole wurden durch Reduktion von $HAuCl_4$ in verdünnter wässeriger Lösung mit H_2O_2 oder $N_2H_4 . 2HCl$ bei Zimmertemperatur mit oder ohne Zusatz von Alkali und mit oder ohne Zusatz von Goldkeimen hergestellt. Es wurde dabei immer mit sehr reinem Wasser und mit Gefässen aus Jenaer Glas gearbeitet. Die verwendeten Lösungen waren von folgender Konzentration:

$HAuCl_4 = 1 . 10^{-2}$ Mol/Liter
$K_2CO_3 = 1 . 10^{-1}$ „
$NaOH = 2 . 10^{-1}$ „
$N_2H_4 . 2HCl = 1 . 10^{-2}$ „
$H_2O_2 = 30\,\%$ (nach Merck)

Bei mehrern Versuchsreihen diente als allererste Keimflüssigkeit folgendes amikroskopische Hydrosol:

Au_P 5·0 ccm $HAuCl_4$, 2·5 „ K_2CO_3, 500 „ H_2O } mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung bei Zimmertemperatur reduziert

Für die Beobachtungen wurden solche Goldhydrosole ausgewählt, die möglichst gleichkörnig waren. Die Teilchen derjenigen Sole, die in neutraler Lösung mit H_2O_2 reduziert wurden, strahlten nur gelbes Licht aus, im Gegensatz zu den in saurer Lösung hergestellten, deren Teilchen in sehr verschiedener Farbe leuchteten. Die erstern waren für unsere Versuche am geeignetsten.

1. Versuche über die Beziehung zwischen Kompressibilität, Konzentration und Teilchengrösse.

Goldhydrosol 37. 1·0 ccm $HAuCl_4$, 49·0 „ H_2O, 10·0 „ Keimflüssigkeit D } mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Keimflüssigkeit D: 0·5 „ $HAuCl_4$, 0·25 „ K_2CO_3, 49·25 „ H_2O } mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Goldkonzentration $= 1·91 . 10^{-4}$ Mol/Liter
Teilchendiameter $= 38\,\mu\mu$

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
		Unverdünnt.	Beobachtetes	Volumen $= 77\,\mu^3$.			
0	92	0·144	0·162	1·82	0·524	0·590	0·888
1	166	0·261	0·295				
2	211	0·331	0·268				
3	106	0·166	0·163				
4	56	0·088	0·074				
5	6	0·009	0·027				
	637						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	38	0·060	0·116	2·15	0·354	0·538	0·658
1	104	0·165	0·250				
2	260	0·412	0·269				
3	183	0·291	0·193				
4	46	0·073	0·104				
	631						

Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	46	0·077	0·079	2·54	0·455	0·509	0·894
1	92	0·154	0·196				
2	157	0·263	0·243				
3	150	0·251	0·201				
4	105	0·188	0·125				
5	39	0·065	0·062				
6	8	0·013	0·026				
	597						
0	41	0·075	0·066	2·71	0·473	0·488	0·967
1	85	0·156	0·180				
2	132	0·243	0·244				
3	129	0·237	0·221				
4	89	0·169	0·149				
5	47	0·086	0·081				
6	15	0·028	0·037				
7	6	0·011	0·014				
8	3	0·006	0·005				
	547						

Auf das 3fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	83	0·141	0·127	2·06	0·526	0·541	0·972
1	130	0·220	0·763				
2	175	0·297	0·210				
3	104	0·176	0·186				
4	73	0·124	0·096				
5	18	0·030	0·039				
6	7	0·012	0·013				
	590						

Auf das 5fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	176	0·276	0·299	1·21	0·679	0·722	0·941
1	234	0·367	0·361				
2	164	0·257	0·218				
3	46	0·072	0·088				
4	15	0·023	0·027				
5	2	0·003	0·007				
	637						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 7fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\ \mu^3$.						
0	181	0·338	0·339	1·07	0·724	0·734	0·987
1	198	0·369	0·367				
2	107	0·200	0·196				
3	39	0·073	0·076				
4	10	0·019	0·019				
5	1	0·002	0·004				
	536						
	Auf das 10fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 384\ \mu^3$.						
0	90	0·198	0·169	1·78	0·611	0·600	1·017
1	110	0·242	0·300				
2	135	0·297	0·267				
3	69	0·152	0·158				
4	33	0·073	0·070				
5	13	0·029	0·025				
6	4	0·009	0·007				
	454						
0	55	0·127	0·109	2·22	0·539	0·535	1·007
1	90	0·207	0·241				
2	119	0·274	0·268				
3	74	0·194	0·198				
4	56	0·129	0·110				
5	21	0·048	0·049				
6	8	0·018	0·018				
7	1	0·002	0·006				
	434						
0	33	0·109	0·083	2·49	0·493	0·514	0·960
1	40	0·132	0·206				
2	89	0·294	0·257				
3	63	0·208	0·213				
4	48	0·157	0·133				
5	25	0·083	0·066				
6	3	0·010	0·027				
7	2	0·007	0·010				
	303						
	Auf das 15fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 384\ \mu^3$.						
0	95	0·148	0·124	2·09	0·547	0·540	1·013
1	140	0·218	0·259				
2	175	0·273	0·270				
3	119	0·186	0·188				
4	78	0·122	0·098				
5	25	0·039	0·041				
6	8	0·012	0·014				
7	1	0·002	0·004				
	641						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 20fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 384\,\mu^3$.						
0	129	0·257	0·259	1·35	0·694	0·700	0·991
1	173	0·345	0·350				
2	123	0·245	0·236				
3	55	0·110	0·106				
4	16	0·032	0·036				
5	5	0·010	0·010				
6	1	0·002	0·002				
	502						
	Auf das 30fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 1064\,\mu^3$.						
0	44	0·089	0·088	2·43	0·514	0·519	0·988
1	104	0·209	0·214				
2	128	0·258	0·260				
3	106	0·213	0·211				
4	66	0·133	0·128				
5	33	0·066	0·062				
6	12	0·024	0·025				
7	4	0·008	0·009				
	497						
	Auf das 50fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 1064\,\mu^3$.						
0	112	0·216	0·212	1·55	0·660	0·658	1·003
1	168	0·324	0·329				
2	130	0·251	0·255				
3	69	0·133	0·132				
4	32	0·062	0·051				
5	5	0·010	0·016				
6	1	0·002	0·004				
7	1	0·002	0·001				
	518						

Um zu sehen, ob das Kompressibilitätsverhältnis auch bei extrem hoher Verdünnung gleich eins ist, haben wir mit diesem Sol noch Versuche bei 100- und 200facher Verdünnung angestellt. Die Beobachtungen konnten jedoch nicht mit sehr grosser Genauigkeit ausgeführt werden.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 100fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht bekannt.						
0	150	0·264	0·239	1·43	0·704	0·684	1·029
1	169	0·297	0·342				
2	155	0·272	0·245				
3	62	0·109	0·117				
4	21	0·037	0·042				
5	9	0·016	0·012				
6	3	0·005	0·003				
	569						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 200fache	Volumen	verdünnt.	Beobachtetes	Volumen	nicht bekannt.	
0	36	0·095	0·080	2·52	0·497	0·502	0·974
1	58	0·153	0·203				
2	109	0·287	0·255				
3	81	0·213	0·215				
4	59	0·155	0·135				
5	24	0·063	0·068				
6	10	0·026	0·029				
7	3	0·008	0·010				
	380						

Goldhydrosol 43.	0·5 ccm $HAuCl_4$		
	49·5 „ H_2O		mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert
	10·0 „ Keimflüssigkeit G		
Keimflüssigkeit G.	3·0 „ $HAuCl_4$		
	47·0 „ H_2O		mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert
	2·5 „ Keimflüssigkeit F		
Keimflüssigkeit F.	5·0 „ $HAuCl_4$		mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert
	45·0 „ Keimflüssigkeit E		
Keimflüssigkeit E.	1·5 „ $HAuCl_4$		
	48·5 „ H_2O		mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert
	10·0 „ Au_P		

Goldkonzentration $= 1{\cdot}9 \,.\, 10^{-4}$ Mol/Liter
Teilchendiameter $= 51\ \mu\mu$

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
		Unverdünnt.	Beobachtetes	Volumen	$= 90\ \mu^3$.		
0	38	0·123	0·115	2·16	0·476	0·538	0·885
1	53	0·180	0·249				
2	101	0·326	0·269				
3	70	0·226	0·194				
4	38	0·123	0·105				
5	8	0·026	0·045				
6	2	0·006	0·016				
	310						
0	52	0·129	0·133	2·02	0·471	0·541	0·870
1	81	0·201	0·268				
2	131	0·325	0·271				
3	92	0·229	0·182				
4	37	0·092	0·092				
5	7	0·017	0·037				
6	2	0·005	0·012				
	402						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beoa.	δ ber.	β/β_0
	Auf das $1^1/_2$fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.						
0	40	0·125	0·145	1·93	0·486	0·559	0·869
1	80	0·251	0·280				
2	109	0·342	0·270				
3	49	0·154	0·174				
4	34	0·107	0·084				
5	6	0·019	0·032				
6	1	0·006	0·010				
	319						
	Auf das $1^1/_2$fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.						
0	58	0·161	0·156	1·86	0·547	0·579	0·945
1	76	0·211	0·289				
2	128	0·355	0·269				
3	63	0·175	0·167				
4	29	0·081	0·078				
5	4	0·011	0·029				
6	2	0·006	0·009				
	360						
	Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.						
0	145	0·204	0·204	1·59	0·609	0·648	0·939
1	193	0·272	0·324				
2	226	0·319	0·258				
3	106	0·149	0·137				
4	35	0·049	0·054				
5	3	0·004	0·017				
6	1	0·001	0·004				
	709						
	Auf das 4fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 384\,\mu^3$.						
0	66	0·137	0·096	2·34	0·540	0·527	1·024
1	82	0·170	0·225				
2	118	0·244	0·264				
3	120	0·248	0·206				
4	54	0·112	0·120				
5	25	0·052	0·056				
6	14	0·029	0·022				
7	3	0·006	0·007				
8	1	0·002	0·002				
	483						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 5fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht bekannt.						
0	59	0·142	0·107	2·23	0·546	0·535	1·021
1	78	0·188	0·240				
2	116	0·279	0·267				
3	77	0·185	0·199				
4	55	0·132	0·111				
5	23	0·055	0·049				
6	6	0·014	0·018				
7	2	0·005	0·006				
	416						
	Auf das 10fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen = 1064 μ^3.						
0	37	0·097	0·049	3·02	0·467	0·448	1·042
1	33	0·086	0·147				
2	88	0·230	0·222				
3	75	0·196	0·224				
4	76	0·199	0·169				
5	38	0·099	0·102				
6	21	0·055	0·051				
7	12	0·032	0·022				
8	2	0·005	0·008				
	382						

Goldhydrosol 14 — 2·5 ccm $HAuCl_4$, 47·5 „ H_2O, 2·0 „ Keimflüssigkeit C — mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Keimflüssigkeit C — 2·45 „ $HAuCl_4$, 42·55 „ H_2O, 5·0 „ Au_P — mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Goldkonzentration = $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
Teilchendiameter = 64 $\mu\mu$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Unverdünnt. Beobachtetes Volumen = 77 μ^3.						
0	4	0·011	0·087	2·44	0·334	0·519	0·643
1	47	0·133	0·213				
2	150	0·426	0·259				
3	98	0·278	0·211				
4	47	0·133	0·129				
5	6	0·017	0·063				
	352						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 2fache Volumen verdünnt.	Beobachtetes Volumen $= 90\,\mu^3$.					
0	26	0·051	0·088	2·43	0·446	0·520	0·858
1	97	0·190	0·214				
2	175	0·343	0·260				
3	99	0·195	0·211				
4	79	0·154	0·128				
5	26	0·051	0·062				
6	8	0·016	0·025				
	510						
	Auf das 3fache Volumen verdünnt.	Beobachtetes Volumen $= 187\,\mu^3$.					
0	27	0·081	0·098	2·32	0·475	0·530	0·898
1	68	0·205	0·228				
2	97	0·292	0·264				
3	84	0·253	0·205				
4	33	0·100	0·119				
5	16	0·048	0·055				
6	6	0·018	0·021				
7	1	0·003	0·007				
	332						
	Auf das 4fache Volumen verdünnt.	Beobachtetes Volumen $= 187\,\mu^3$.					
0	95	0·189	0·183	1·70	0·594	0·621	0·956
1	131	0·260	0·310				
2	163	0·323	0·264				
3	79	0·156	0·149				
4	22	0·045	0·064				
5	8	0·015	0·022				
6	5	0·009	0·006				
7	1	0·002	0·001				
	504						
	Auf das 5fache Volumen verdünnt.	Beobachtetes Volumen $384\,\mu^3$.					
0	56	0·140	0·122	2·10	0·522	0·540	0·967
1	80	0·200	0·257				
2	129	0·322	0·270				
3	72	0·180	0·189				
4	38	0·095	0·099				
5	16	0·048	0·040				
6	8	0·024	0·014				
7	1	0·002	0·004				
	400						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 10fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen 1064 μ^3.			
0	42	0·113	0·065	2·74	0·494	0·485	1·018
1	41	0·110	0·177				
2	87	0·234	0·242				
3	81	0·218	0·221				
4	72	0·190	0·152				
5	28	0·075	0·083				
6	12	0·032	0·038				
7	4	0·010	0·015				
8	4	0·010	0·005				
	371						
	Auf das 20fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen 1064 μ^3.			
0	49	0·131	0·111	2·20	0·544	0·536	1·012
1	70	0·187	0·244				
2	107	0·286	0·268				
3	80	0·214	0·197				
4	55	0·147	0·108				
5	5	0·013	0·024				
6	5	0·013	0·009				
7	2	0·005	0·003				
8	1	0·003	0·001				
	374						

Goldhydrosol 24 2·5 ccm $HAuCl_4$, 44·0 „ H_2O } mit 3·5 ccm $N_2H_4\,2\,HCl$ allmählich reduziert

Goldkonzentration = 5 . 10^{-4} Mol/Liter Teilchendiameter = 136 $\mu\mu$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Unverdünnt.			Beobachtetes Volumen = 384 μ^3.			
0	73	0·164	0·197	1·63	0·578	0·639	0·906
1	143	0·321	0·319				
2	140	0·314	0·260				
3	59	0·133	0·141				
4	24	0·054	0·058				
5	5	0·012	0·019				
6	1	0·002	0·002				
	445						
	Auf das 1½fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen = 1064 μ^3.			
0	26	0·047	0·059	2·84	0·450	0·471	0·954
1	91	0·165	0·166				
2	131	0·238	0·236				
3	119	0·218	0·223				
4	98	0·178	0·158				
5	56	0·102	0·090				
6	24	0·043	0·043				
7	4	0·007	0·017				
8	1	0·002	0·006				
	550						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen = 1064 μ^3.						
0	88	0·146	0·183	1·70	0·566	0·621	0·912
1	197	0·327	0·310				
2	187	0·311	0·264				
3	81	0·135	0·149				
4	36	0·060	0·064				
5	7	0·011	0·022				
6	3	0·005	0·006				
7	2	0·003	0·001				
	601						
	Auf das 4fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht bekannt.						
0	46	0·141	0·141	1·96	0·532	0·552	0·963
1	83	0·254	0·276				
2	93	0·284	0·270				
3	66	0·202	0·177				
4	26	0·080	0·087				
5	8	0·024	0·034				
6	4	0·012	0·011				
7	1	0·009	0·003				
	327						

Goldhydrosol 23 2·5 ccm $HAuCl_4$, 44·0 „ H_2O } mit 2·5 ccm $N_2H_4\,2\,HCl$ reduziert

Goldkonzentration = 5 . 10⁻⁴ Mol/Liter Teilchendiameter = 178 $\mu\mu$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Unverdünnt. Beobachtetes Volumen = 1064 μ^3.						
0	35	0·094	0·179	1·72	0·507	0·616	0·823
1	143	0·382	0·308				
2	116	0·310	0·265				
3	57	0·152	0·152				
4	18	0·048	0·065				
5	5	0·013	0·022				
	374						
	Auf das 1½fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht bekannt.						
0	39	0·083	0·162	1·82	0·474	0·590	0·803
1	159	0·340	0·295				
2	165	0·353	0·268				
3	72	0·154	0·163				
4	19	0·041	0·074				
5	9	0·011	0·027				
6	4	0·008	0·013				
	467						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 2fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen nicht bekannt.			
0	28	0·053	0·083	2·49	0·443	0·514	0·862
1	92	0·175	0·206				
2	170	0·323	0·257				
3	119	0·226	0·213				
4	75	0·142	0·133				
5	31	0·059	0·066				
6	11	0·021	0·027				
	526						

Die für die verschiedenen Hydrosole gefundenen Teilchenzahlen und die daraus mit Hilfe der Formel $r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\frac{M}{n \cdot s}}$ cm berechneten Teilchendiameter ($2r$), wo M die Masse der dispersen Phase in Gramm pro Liter, n die Teilchenzahl pro Liter und s das spezifische Gewicht (= 19·6) bedeuten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nummer des Hydrosols	Verdünnungsgrad	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Mittelwert	Teilchendiameter in $\mu\mu$
37	(unverdünnt	24)		
	(unverdünnt	28)		
	2	56		
	2	60		
	3	69		
	5	67		
	5	59		
	10	46		
	10	58		
	10	65		
	15	82		
	20	70		
	30	69		
	50	73	64·5	38
43	unverdünnt	24		
	"	22		
	1·5	32		
	1·5	30		
	2	35		
	4	24		
	10	28	27·9	51
14	unverdünnt	32		
	2	54		
	3	37		

Nummer des Hydrosols	Verdünnungsgrad	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Mittelwert	Teilchendiameter in $\mu\mu$
	4	36		
	5	27		
	10	25		
	20	41	36·0	64
24	unverdünnt	4·2		
	1·5	4·0		
	2·1	3·2	3·8	136
23	unverdünnt	1·6	1·6	182

Es ist zu bemerken, dass die bei sehr hoher Konzentration angestellten Versuche zu kleine Werte der Teilchenanzahl geben. Dies kommt daher, dass die Sole nicht vollkommen gleichkörnig sind, und dass bei solchen die etwas kleinern Teilchen bei hohen Konzentrationen nicht mehr gesehen werden können, teils infolge der auftretenden grossen Menge von zerstreutem Licht, das das Gesichtsfeld erhellt, und teils wegen der bei Anwesenheit vieler leuchtenden Teilchen weniger hohen Empfindlichkeit des Auges.

Deshalb haben wir für die Berechnung der Mittelwerte die beiden ersten (eingeklammerten) Bestimmungen bei Sol 37 nicht benutzt.

Die obigen Versuchsreihen zeigen, dass die Kompressibilität mit steigender Konzentration und steigender Teilchengrösse abnimmt, wie es aus der graphischen Wiedergabe (Fig. 5) besonders deutlich hervorgeht. Bei sehr grosser Verdünnung ist das Kompressibilitätsverhältnis in Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie genau gleich eins, d. h. bei sehr grosser Verdünnung ist das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz genau gültig.

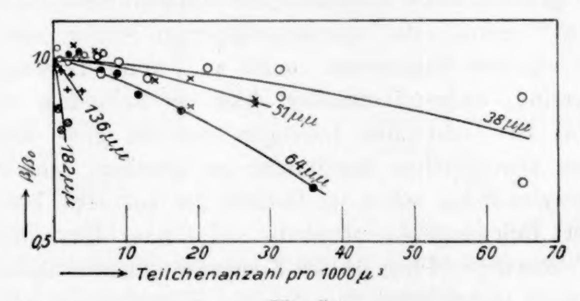


Fig. 5.

In nachstehender Tabelle haben wir die Werte von β/β_0 für alle diejenigen Versuche zusammengestellt, welche bei hoher (4- bis 200-facher) Verdünnung ausgeführt wurden.

Verdünnungsgrad	4	5	7	10	15	20	30	50	100	200
β/β_0	1·024	0·941	0·987	1·017	1·013	0·991	0·988	1·003	1·029	0·974
	0·956	1·021	—	1·007	—	1·012	—	—	—	—
	0·963	0·967	—	0·960	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	1·042	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	1·018	—	—	—	—	—	—
β/β_0-Mittel	0·981	0·9763	0·987	1·0088	1·013	1·0015	0·988	1·003	1·029	0·974

Nimmt man das Mittel aus allen diesen Einzelbestimmungen, so erhält man:

$$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}9954.$$

Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt also nur $-0{\cdot}46\,\%$.

Der Umstand, dass die Abweichungen von den Gasgesetzen mit abnehmender Teilchengrösse kontinuierlich abnehmen, ist sehr interessant, und zwar aus folgendem Grunde. Nach den Bestimmungen von Rutherford ist die wirkliche Anzahl der Moleküle in 1 Mol $= 6{\cdot}2 . 10^{23}$, d. h. eine 1-norm. Lösung soll $6{\cdot}2 . 10^{23}$ Moleküle im Liter enthalten. Die von uns untersuchten Goldsole enthalten (in unverdünntem Zustande) pro Liter folgende Anzahl von Teilchen:

Nummer des Sols	Teilchendiameter in $\mu\mu$	Teilchenanzahl pro Liter
37	38	$6{\cdot}45 . 10^{13}$
43	51	$2{\cdot}79 . 10^{13}$
14	64	$3{\cdot}60 . 10^{13}$
24	136	$0{\cdot}38 . 10^{13}$
23	182	$0{\cdot}16 . 10^{13}$

d. h. sie sind nach der molekularkinetischen Betrachtungsweise $1{\cdot}04 . 10^{-10}$- bis $0{\cdot}03 . 10^{-10}$-norm. Bei molekulardispersen Stoffen sind die Abweichungen von den Gasgesetzen in bis zu 1-norm. Lösungen im allgemeinen gering, während dieselben hier bei kolloidem Gold schon in 10^{-10}- bis 10^{-12}-normalen Lösungen ziemlich gross sind. Es ist deshalb, vom atomistischen Standpunkt aus gesehen, sehr interessant, dass die Abweichungen schon im Gebiete der kolloiden Lösungen mit abnehmender Teilchengrösse abnehmen. In einer Konzentration von $0{\cdot}16 . 10^{13}$ Teilchen pro Liter ist das Kompressibilitätsverhältnis bei dem 182 $\mu\mu$-Sol etwa gleich gross wie in einer Konzentration von $6{\cdot}1 . 10^{13}$ Teilchen pro Liter bei dem 38 $\mu\mu$-Sol.

Die experimentellen und theoretischen relativen Häufigkeitszahlen weichen in konzentrierten Lösungen ganz bedeutend voneinander ab. Mit wachsender Verdünnung wird

aber die Übereinstimmung immer besser, um schliesslich bei sehr hoher Verdünnung vollständig zu werden. Die in Figg. 5 bis 12 wiedergegebenen Häufigkeitskurven demonstrieren in schlagender Weise diese Verhältnisse. Die experimentellen Werte sind mit Punkten, die theoretischen mit Kreuzen bezeichnet. Figg. 5 bis 10 beziehen sich auf Sol 14 mit einem Teilchendiameter von 64 $\mu\mu$; die relativen

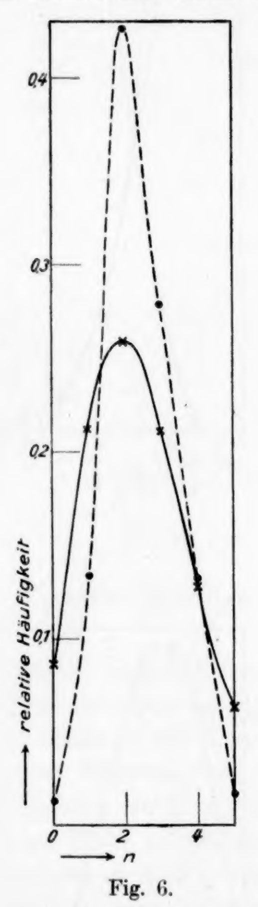


Fig. 6.

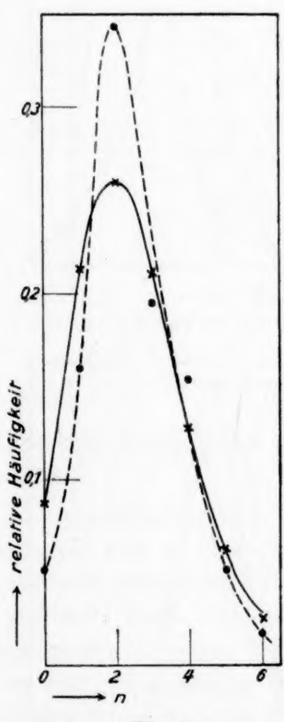


Fig. 7.

Konzentrationen sind: 1, $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$, $^1/_5$, $^1/_{10}$. Figg. 11 und 12, *a* und *b* enthalten die mit Sol 37 bei den relativen Konzentrationen $^1/_{20}$, $^1/_{30}$, $^1/_{50}$ ausgeführten Bestimmungen. Der Teilchendiameter war in diesem Falle gleich 38 $\mu\mu$. Wie man aus diesen letzten drei Kurven ersieht, ist für solche hohe Verdünnungen die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu erwartenden Häufigkeitszahlen ganz ausgezeichnet gut.

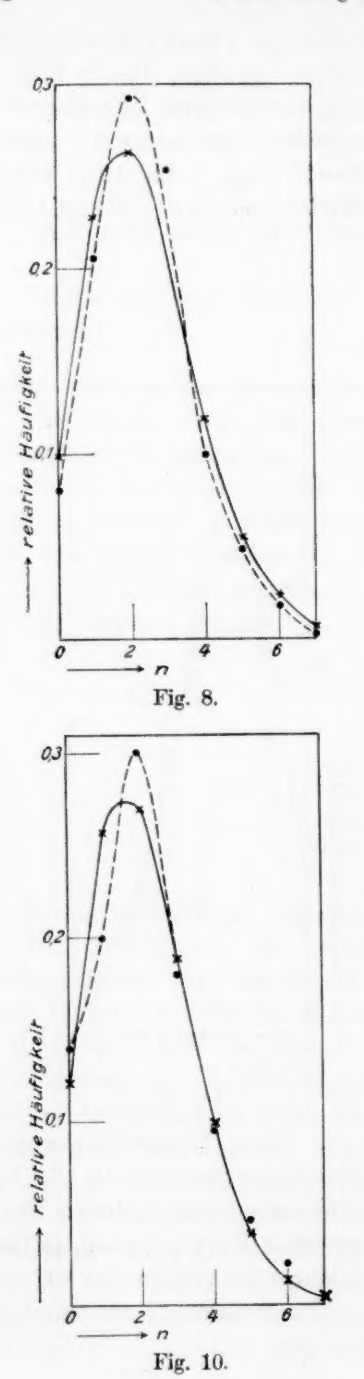


Fig. 8.

Fig. 10.

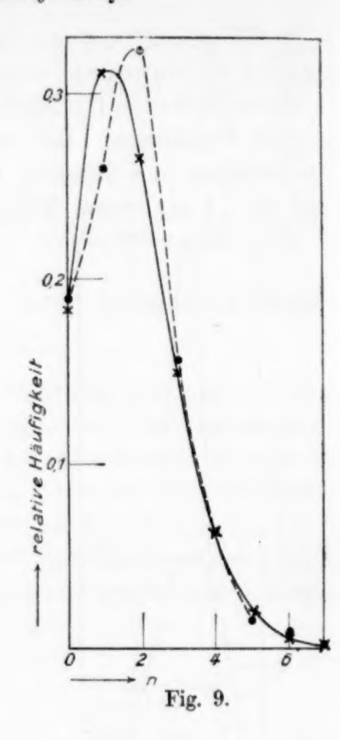


Fig. 9.

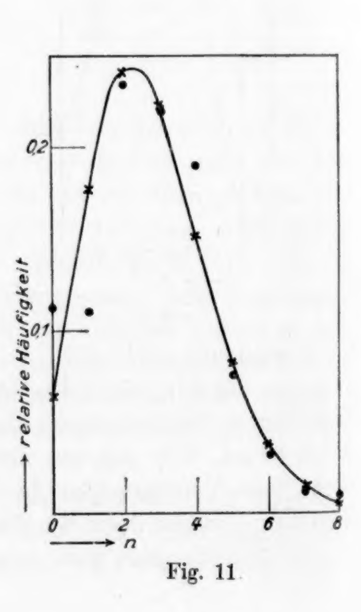


Fig. 11

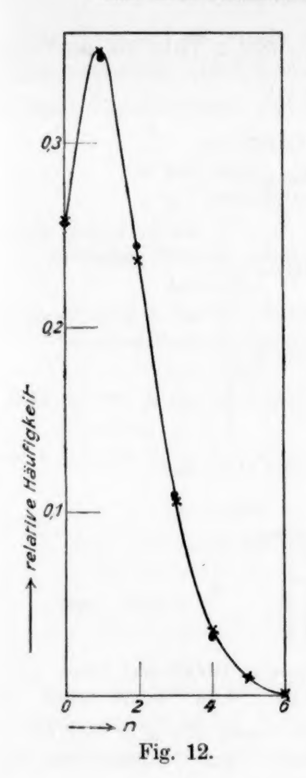


Fig. 12.

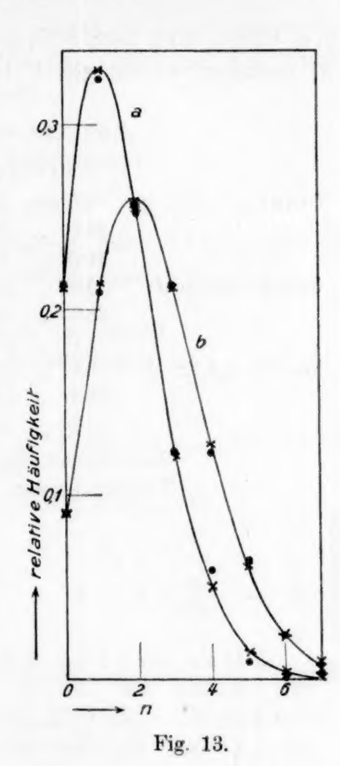


Fig. 13.

2. Versuche über den Einfluss zugesetzter Fremdstoffe auf die Kompressibilität.

Für die nähere Erforschung der in konzentrierten Solen auftretenden Abweichungen von den Gasgesetzen, die sich in einer kontinuierlichen Abnahme der Kompressibilität mit steigender Konzentration und steigender Teilchengrösse kundgeben und wohl kaum anders als durch die Annahme von Kraftwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen der dispersen Phase zu erklären sind, ist es von grundlegender Bedeutung, zu erfahren, ob und inwieweit diese Kraftwirkungen durch Zusatz von kristalloiden oder kolloiden Fremdstoffen beeinflusst werden können. Die nachstehenden, zu diesem Zwecke angestellten Versuchsreihen geben darauf wenigstens eine vorläufige Antwort.

Die in den Tabellen mit 1, 2 usw. bezeichneten Versuchsreihen sind mit verschiedenen Mischungen, die mit 1a, 1b usw. bezeichneten mit verschiedenen Portionen derselben Mischung ausgeführt worden. Bei den Versuchen mit Hydrosol 48 war das beobachtete Volumen gleich $90\,\mu^3$, bei allen übrigen Versuchen, mit Ausnahme von 58b,

61b, c, 62b, c, 63b, 64c, 65b, c, 66b, 67b, 68b, c, 70b, wo das Volumen nicht bestimmt wurde, gleich $187 \mu^3$.

Zusätze von Elektrolyten.

Chlorwasserstoffsäure.

Goldhydrosol 48.
2·0 ccm $HAuCl_4$
98·0 „ H_2O
10·0 „ Keimflüssigkeit J
} mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Keimflüssigkeit J:
0·3 „ $HAuCl_4$
29·7 „ H_2O
5·0 „ Keimflüssigkeit H
} mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Keimflüssigkeit H:
0·3 „ $HAuCl_4$
29·7 „ H_2O
5·0 „ Au_P
} mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Goldkonzentration = $1·91 . 10^{-4}$ Mol/Liter
Teilchendiameter = 57 $\mu\mu$.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
a) 19 ccm Sol + 1 ccm H_2O. HCl-Gehalt = 0·0008 Mol/Liter.													
1.	180	306	340	208	76	12	1	0	1123	1·76	0·558	0·606	0·920
b) 19 ccm Sol + 1 ccm $^1/_{50}$-norm. HCl. HCl-Gehalt = 0·0018 Mol/Liter.													
1.	101	194	182	79	28	6	1	0	591	1·60	0·585	0·647	0·904
Goldhydrosol 53. Genau so wie 48 dargestellt. Teilchendiameter = 59 $\mu\mu$.													
a) Mit Wasser auf das $1^1/_2$fache Volumen verdünnt. HCl-Gehalt = 0·0005 Mol/Liter.													
1.	82	192	205	93	48	21	2	1	644	1·86	0·529	0·579	0·914
2.	92	188	266	137	58	25	2	0	768	1·95	0·480	0·555	0·864
b) Mit K_2CO_3 neutralisiert und auf das $1^1/_2$fache Volumen mit Wasser versetzt. HCl-Gehalt = 0.													
1.	57	145	173	136	51	13	5	2	582	2·08	0·478	0·541	0·885
2.	62	145	182	122	53	13	1	0	578	2·00	0·467	0·541	0·863
c) Mit $^1/_{50}$-norm. HCl auf das $1^1/_2$fache Volumen verdünnt. HCl-Gehalt = 0·0072 Mol/Liter.													
1.	93	179	183	99	29	7	1	0	591	1·69	0·511	0·624	0·820
2.	83	149	133	44	3	1	0	0	413	1·37	0·594	0·696	0·853
d) Mit Wasser auf das 2fache Volumen verdünnt. HCl-Gehalt = 0·0004 Mol/Liter.													
1.	90	178	177	86	36	7	1	0	575	1·70	0·565	0·621	0·910
2.	141	243	224	88	23	4	0	0	723	1·48	0·605	0·673	0·898
3.	164	248	341	251	126	36	9	6	1181	2·09	0·519	0·540	0·962
e) Durch die berechnete Menge K_2CO_3 neutralisiert, dann mit Wasser bis zum doppelten Volumen verdünnt. HCl-Gehalt = 0.													
1.	47	101	168	167	111	43	18	4	659	2·64	0·453	0·497	0·910
2.	66	140	177	161	84	55	16	6	705	2·45	0·514	0·518	0·992

Das Hydrosol 53 wurde auch mit $^1/_{50}$-norm. HCl auf das zweifache Volumen verdünnt (HCl-Gehalt = 0·0104 Mol/Liter) und die Teilchenzahl nach verschiedenen Zeiten bestimmt.

Gemisch I.

ν der ersten	190	Beobachtungen	1·33
„ „ darauffolgenden	175	„	1·05
„ „ „	174	„	0·99

Eine neue Portion dieses Gemisches gab nach 30 Minuten:

ν der ersten	212	Beobachtungen	0·94
„ „ darauffolgenden	214	„	0·80

Gemisch II (Blende grösser als bei Gemisch I).

ν der ersten	162	Beobachtungen	2·0
„ „ darauffolgenden	138	„	1·86
„ „ „	137	„	1·15

Gemisch III (Blende grösser als bei Gemisch I). 90 Minuten nach der Herstellung beobachtet.

ν der ersten	190	Beobachtungen	1·52
„ „ darauffolgenden	218	„	1·61
„ „ „	200	„	1·49
„ „ „	206	„	1·35
„ „ „	173	„	1·22
„ „ „	202	„	1·17

Zum Vergleich wurde die dritte Beobachtungsreihe des Versuchs d) in Stücke geteilt und ν für jedes Stück berechnet; es ergab sich ein etwas schwankender, jedoch nicht abnehmender Wert.

226	1·97
198	2·19
244	1·91
217	2·12
296	2·22

Hydrosol 54.
1·0 ccm $HAuCl_4$
0·4 „ K_2CO_3
48·6 „ H_2O
5·0 „ Keimflüssigkeit J
} mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Goldkonzentration = $1{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
Teilchendiameter = 58 $\mu\mu$.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
a) 10 ccm Sol mit 5 ccm Wasser versetzt. HCl-Gehalt = 0.													
1a.	50	102	215	188	87	36	9	2	689	2·46	0·436	0·517	0·843
1b.	62	100	199	174	103	42	13	2	695	2·49	0·423	0·514	0·822
2.	52	98	192	143	78	30	11	2	606	2·40	0·465	0·522	0·891
3.	43	78	172	139	93	31	14	1	571	2·55	0·447	0·508	0·881

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
b) 10 ccm Sol mit 5 ccm $^1/_{50}$-norm. HCl versetzt. HCl-Gehalt = 0·0067 Mol/Liter.													
1a.	120	262	488	386	203	64	16	4	1543	2·37	0·449	0·525	0·856
1b.	58	115	182	106	61	26	3	0	551	2·15	0·483	0·538	0·898
1c.	43	83	162	103	55	15	5	2	468	2·25	0·460	0·534	0·861
2.	69	130	227	207	117	46	17	5	818	2·49	0·444	0·514	0·864
3a.	48	88	187	185	111	41	22	1	683	2·64	0·434	0·497	0·873
3b.	70	144	190	128	43	18	5	1	599	2·02	0·480	0·541	0·889

Natriumhydroxyd.

Goldhydrosol 56. 2·0 ccm $HAuCl_4$, 0·4 „ $NaOH$, 97·6 „ H_2O, 10·0 „ Keimflüssigkeit J — mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Goldkonzentration = 1·91 . 10^{-4} Mol/Liter
Teilchendiameter = 59 $\mu\mu$.

a) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O. $NaOH$-Gehalt = 0.

	0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl	ν	beob.	ber.	β/β_0
1.	47	115	143	119	47	10	4	0	485	2·10	0·466	0·540	0·862
2.	41	81	165	145	77	15	7	0	531	2·39	0·435	0·523	0·831
3.	30	62	142	109	63	12	4	1	423	2·40	0·426	0·522	0·815

b) 10 ccm Sol + 3 ccm H_2O + 2 ccm $^1/_5$-norm. $NaOH$.
$NaOH$-Gehalt = 0·0267 Mol/Liter[1]).

	0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl	ν	beob.	ber.	β/β_0
1.	59	97	116	62	14	5	0	0	353	1·69	0·557	0·624	0·893
2.	20	58	99	90	46	13	6	0	332	2·44	0·428	0·519	0·825
3.	15	64	115	111	36	23	5	0	369	2·48	0·412	0·515	0·800

Goldhydrosol 57. Genau so wie 56 hergestellt.
Teilchendiameter = 59 $\mu\mu$.

a) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O. $NaOH$-Gehalt = 0.

	0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl	ν	beob.	ber.	β/β_0
1.	68	163	273	208	115	39	11	3	880	2·36	0·462	0·526	0·878
2.	86	258	442	311	173	51	22	1	1344	2·35	0·447	0·527	0·849

b) 10 ccm Sol + 3 ccm H_2O + 2 ccm $^1/_5$-norm. $NaOH$.
$NaOH$-Gehalt = 0·0267 Mol/Liter.

	0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl	ν	beob.	ber.	β/β_0
1.	73	171	287	205	67	31	5	0	839	2·16	0·444	0·547	0·812
2.	79	150	264	168	70	17	5	1	754	2·10	0·452	0·540	0·836
3.	48	116	242	161	102	42	6	0	717	2·42	0·442	0·520	0·850

Mit höherem $NaOH$-Gehalt als 0·0267 Mol-Liter konnte nicht gearbeitet werden, weil in diesem Falle die Sole rasch koagulierten. Um zu zeigen, dass die ausgeführten Bestimmungen von der koagulierenden

[1]) Dieser Alkalizusatz verursachte keine merkliche Koagulation.

Wirkung des Alkalis nicht beeinflusst sind, wurden bei Sol 57 die Beobachtungsreihen *b* : 1, 2 und 3 in je zwei Teile geteilt und ν für jeden Teil berechnet:

	Anzahl der Beobachtungen	ν
b 1	373	2·05
	466	2·25
b 2	292	2·32
	462	1·97
b 3	372	2·51
	345	2·33

Zusätze von Nichtelektrolyten.

Harnstoff.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	8	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
Goldhydrosol 58. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 49 $\mu\mu$.														
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Harnstoffgehalt = 0.														
1.	31	62	99	115	64	26	8	3	0	408	2·6	0·448	0·502	0·892
2.	23	57	82	87	61	33	14	5	1	363	2·80	0·459	0·477	0·964
3.	12	38	81	106	82	34	16	2	0	371	3·04	0·357	0·448	0·798
b) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O + 5 ccm 20 %iger Harnstofflösung. Harnstoffgehalt = 0·83 Mol/Liter[1]).														
1a.	21	63	71	71	43	13	4	1	0	287	2·39	0·483	0·523	0·923
1b.	41	69	126	67	49	9	4	0	0	365	2·16	0·466	0·547	0·852
1c.	29	82	98	73	26	5	1	0	0	314	2·01	0·452	0·541	0·835
2a.	63	68	147	126	72	33	6	0	0	515	2·39	0·490	0·523	0·937
2b.	30	52	82	58	41	19	2	0	0	284	2·32	0·503	0·529	0·951
2c.	30	74	128	98	60	13	4	0	0	407	2·34	0·448	0·515	0·868
3.	44	92	139	105	65	27	9	2	0	483	2·38	0·492	0·524	0·939
Goldhydrosol 61. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 50 $\mu\mu$. Teilchenzahl = 5·7 pro 384 μ^3.														
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Harnstoffgehalt = 0.														
1.	76	163	352	326	231	113	39	14	0	1314	2·79	0·426	0·478	0·892
2.	84	195	317	271	131	75	27	8	0	1108	2·49	0·475	0·514	0·924
b) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O + 5 ccm 20 %iger Harnstofflösung. Harnstoffgehalt = 0·83 Mol/Liter[1]).														
1.	94	202	382	289	168	73	18	5	0	1231	2·45	0·452	0·518	0·872
2.	114	219	414	332	212	72	18	0	0	1381	2·43	0·457	0·519	0·881

[1]) Mit grösserer Spaltbreite beobachtet.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	8	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β₀
c) 10 ccm Sol + 10 ccm 20 %iger Harnstofflösung. Harnstoffgehalt = 1·67 Mol/Liter[1]).														
1[2]).	188	268	395	316	152	50	14	0	0	1383	2·13	0·513	0·539	0·952
2.	165	226	377	285	165	53	14	2	0	1287	2·22	0·510	0·535	0·954
3.	37	53	127	106	44	24	5	0	0	396	2·40	0·451	0·522	0·863
Goldhydrosol 62. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 52 μμ.														
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Harnstoffgehalt = 0.														
1.	67	148	227	180	115	49	18	3	0	807	2·45	0·477	0·518	0·914
2.	49	114	211	184	116	47	12	3	0	736	2·55	0·446	0·508	0·877
b) 10 ccm Sol + 8·5 ccm H_2O + 1·5 ccm 60 %iger Harnstofflösung. Harnstoffgehalt = 0·75 Mol/Liter[2]).														
1.	53	97	174	160	101	54	15	1	0	655	2·59	0·464	0·503	0·924
2.	43	103	208	213	135	46	13	4	0	765	2·66	0·415	0·495	0·839
c) 10 ccm Sol + 10 ccm 60 %iger Harnstofflösung. Harnstoffgehalt = 5·0 Mol/Liter[3]).														
1.	90	126	211	149	75	28	8	0	0	687	2·16	0·504	0·547	0·921
2.	100	124	250	163	98	26	2	1	0	764	2·16	0·487	0·547	0·890

Rohrzucker.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β₀
Goldhydrosol 63. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 56 μμ.													
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Rohrzuckergehalt = 0.													
1.	188	278	395	212	84	30	3	0	1190	1·86	0·529	0·579	0·914
2.	88	164	249	178	79	14	3	0	775	2·06	0·466	0·541	0·861
b) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O + 5 ccm 80 %iger Rohrzuckerlösung. Rohrzuckergehalt = 0·585 Mol/Liter[4]).													
1.	112	224	328	151	58	11	2	0	886	1·84	0·485	0·584	0·832
2.	82	120	190	105	37	9	1	0	544	1·86	0·507	0·579	0·876

---

[1]) Mit grösserer Spaltbreite beobachtet.

[2]) Dieses Sol hatte nach 10 Stunden seinen Dispersitätsgrad nicht merklich verändert.

[3]) Mit grösserer Spaltbreite beobachtet. Brownsche Bewegung sehr träge. Ziemlich starke Lichtzerstreuung infolge des hohen Harnstoffgehalts.

[4]) Brownsche Bewegung sehr langsam. Mit grösserer Spaltbreite beobachtet.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β₀
Goldhydrosol 64. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 53 μμ.													
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Rohrzuckergehalt = 0.													
1.	65	127	227	116	68	37	9	1	660	2·24	0·483	0·534	0·904
2.	51	82	136	111	59	21	8	0	468	2·30	0·491	0·530	0·927
b) 10 ccm Sol + 7 ccm H_2O + 3 ccm 80 %iger Rohrzuckerlösung. Rohrzuckergehalt = 0·351 Mol/Liter.													
1.	90	137	255	307	109	41	11	0	850	2·32	0·480	0·529	0·907
2.	63	142	218	125	77	42	12	0	679	2·27	0·497	0·532	0·934
c) 10 ccm Sol + 10 ccm 80 %iger Rohrzuckerlösung. Rohrzuckergehalt = 1·170 Mol/Liter[2]).													
1.	149	251	247	166	60	12	3	0	888	1·76	0·567	0·606	0·936
Goldhydrosol 65. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 54 μμ.													
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Rohrzuckergehalt = 0.													
1.	45	112	169	77	40	8	0	0	451	1·95	0·443	0·554	0·799
2.	51	124	210	133	70	31	11	1	631	2·30	0·470	0·530	0·887
b) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O + 5 ccm 80 %iger Rohrzuckerlösung. Rohrzuckergehalt = 0·585 Mol/Liter[1]).													
1.	57	140	232	180	91	30	4	0	734	2·29	0·451	0·531	0·849
2.	86	162	282	204	104	25	7	0	870	2·21	0·462	0·536	0·862
c) 10 ccm Sol + 10 ccm 80 %iger Rohrzuckerlösung. Rohrzuckergehalt = 1·170 Mol/Liter[2]).													
1.	54	81	162	132	83	50	17	6	585	2·59	0·488	0·503	0·971
2.	40	62	127	225	143	56	26	7	756	2·89	0·375	0·464	0·808

Zusätze von Schutzkolloid.

Gelatine.

Bezeichn. der Versuchsreihe	n = 0	1	2	3	4	5	6	7	8	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β₀
Goldhydrosol 66. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 55 μμ.														
a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Gelatinegehalt = 0.														
1.	62	92	146	75	46	11	5	0	0	437	2·01	0·498	0·541	0·920
2.	89	162	238	147	62	15	10	1	0	724	2·03	0·482	0·541	0·891

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 170.

[2]) Brownsche Bewegung ausserordentlich langsam. Starke Lichtzerstreuung infolge des hohen Zuckergehalts.

Bezeichn. der Versuchsreihe	$n =$ 0	1	2	3	4	5	6	7	8	Anzahl der Beobachtung.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0

b) 10 ccm Sol + 5 ccm H_2O + 5 ccm 1 %iger Gelatine.
Gelatinegehalt = 0·25 %[1]).

1.	111	203	255	201	102	40	13	4	0	929	2·18	0·523	0·537	0·974
2.	94	207	311	262	155	66	18	5	1	1119	2·43	0·482	0·519	0·928

Goldhydrosol 67. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 58 $\mu\mu$.

a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Gelatinegehalt = 0.

1.	100	163	201	123	32	13	2	0	0	634	1·80	0·542	0·595	0·911
2.	153	266	254	119	55	21	6	0	0	873	1·70	0·603	0·621	0·970

b) 10 ccm Sol + 7·5 ccm H_2O + 2·5 ccm 1 %iger Gelatine.
Gelatinegehalt = 0·125 %[1]).

1.	44	91	139	119	86	39	22	10	0	550	2·67	0·493	0·494	0·998
2.	64	101	149	135	77	39	23	9	0	597	2·53	0·505	0·510	0·990

Zusätze von Schutzkolloid + Elektrolyt.

Gelatine + Schwefelsäure.

Goldhydrosol 68. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 56 $\mu\mu$.

a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Gelatinegehalt = 0. H_2SO_4-Gehalt = 0.

1.	97	199	249	133	48	14	4	0	0	744	1·86	0·506	0·579	0·875
2.	92	174	263	171	69	27	10	0	0	806	2·09	0·481	0·540	0·891

b) 10 ccm Sol + 8 ccm H_2O + 2 ccm 1 %iger Gelatine.
Gelatinegehalt = 0·10 %. H_2SO_4-Gehalt = 0[2]).

1.	93	181	216	108	50	13	8	1	0	670	1·88	0·499	0·574	0·868
2.	111	228	298	195	65	32	12	3	0	944	2·04	0·492	0·541	0·909

c) 10 ccm Sol + 3 ccm 1 %iger Gelatine + 7 ccm 0·2-norm. H_2SO_4.
Gelatinegehalt = 0·15 %. H_2SO_4-Gehalt = 0·035 Mol/Liter[2]).

	25	77	171	169	142	63	44	11	5	707	3·10	0·403	0·447	0·901

Goldhydrosol 70. Wie 56 dargestellt. Teilchendiameter = 52 $\mu\mu$.

a) 10 ccm Sol + 10 ccm H_2O. Gelatinegehalt = 0. H_2SO_4-Gehalt = 0.

1.	59	145	205	178	81	31	6	1	0	706	2·28	0·470	0·532	0·909
2.	56	143	293	223	139	56	18	3	0	931	2·54	0·440	0·509	0·864

b) 10 ccm Sol + 3 ccm 1 %iger Gelatine + 7 ccm 1/5-norm. H_2SO_4.
Gelatinegehalt = 0·15 %. H_2SO_4-Gehalt = 0·035 Mol/Liter[2]).

1.	158	280	491	341	168	67	27	4	0	1536	2·27	0·484	0·532	0·910
2.	235	484	845	583	309	133	46	12	0	2647	2·34	0·478	0·527	0·907

[1]) Brownsche Bewegung noch bedeutend langsamer als bei den Versuchen mit Harnstoff und Rohrzucker. Mit grösserer Spaltbreite beobachtet.

[2]) Mit grösserer Spaltbreite beobachtet.

Die Teilchenzahlen der bei den Versuchen mit Zusätzen verwendeten Goldhydrosole und die daraus berechneten Teilchendiameter sind nachstehend verzeichnet worden:

Bezeichnung der Versuchsreihe	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert	Teilchendiameter in $\mu\mu$
48 a)	21		
48 b)	19	20·0	57
53 a) 1	15		
53 a) 2	16		
53 b) 1	17		
53 b) 2	16		
53 c) 1	14		
53 c) 2	11		
53 d) 1	18		
53 d) 2	16		
53 d) 3	22		
53 e) 1	28		
53 e) 2	26	18·1	59
54 a) 1 a	20		
54 a) 1 b	20		
54 a) 2	19		
54 a) 3	20		
54 b) 1 a	19		
54 b) 1 b	17		
54 b) 1 c	18		
54 b) 2	20		
54 b) 3 a	21		
54 b) 3 b	16	19·0	58
56 a) 1	17		
56 a) 2	19		
56 a) 3	19		
56 b) 1	14		
56 b) 2	20		
56 b) 3	20	18·2	59
57 a) 1	19		
57 a) 2	19		
57 b) 1	17		
57 b) 2	17		
57 b) 3	19	18·2	59
58 a) 1	28		
58 a) 2	30		
58 a) 3	33	30·3	49
61 a) 1	30		
61 a) 2	27	28·5	50
62 a) 1	26		
62 a) 2	27	26·5	52
63 a) 1	20		

Bezeichnung der Versuchsreihe	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Mittelwert	Teichendiameter in $\mu\mu$
63a) 2	22	21·0	56
64a) 1	24		
64a) 2	25		
64b) 1	25		
64b) 2	24	24·5	53
65a) 1	21		
65a) 2	25	23·0	54
66a) 1	22		
66a) 2	22	22·0	55
67a) 1	19		
67a) 2	18	18·5	58
68a) 1	20		
68a) 2	22	21·0	56
70a) 1	24		
70a) 2	27	25·5	52

Des bessern Überblicks wegen sind noch die bei verschiedenen Zusätzen gefundenen Kompressibilitätsverhältnisse tabellarisch zusammengestellt. Die direkt vergleichbaren Bestimmungen sind mit Klammern vereinigt worden.

Konzentration des Zusatzes in Mol/Liter	β/β_0
HCl	
0·0008	0·920
0·0018	0·904
0·0005	0·914
0·0005	0·864
0	0·885
0	0·863
0·0072	0·820
0·0072	0·853
0·0003	0·910
0·0003	0·898
0·0003	0·962
0	0·910
0	0·992
0	0·843
0	0·822
0	0·891
0	0·881
0·0067	0·856
0·0067	0·898
0·0067	0·861
0·0067	0·864
0·0067	0·873
0·0067	0·889

Konzentration des Zusatzes in Mol/Liter	β/β_0
NaOH	
0	0·862
0	0·831
0	0·815
0·0267	0·893
0·0267	0·825
0·0267	0·800
0	0·878
0	0·849
0·0267	0·812
0·0267	0·836
0·0267	0·850
Harnstoff	
0	0·892
0	0·964
0	0·798
0·83	0·923
0·83	0·852
0·83	0·835
0·83	0·937
0·83	0·868
0·83	0·852
0·83	0·939

Konzentration des Zusatzes in Mol/Liter	β/β_0
Harnstoff	
0	0·892
0	0·924
0·83	0·872
0·83	0·881
1·67	0·952
1·67	0·954
1·67	0·863
0	0·914
0	0·877
0·75	0·924
0·75	0·839
5·0	0·921
5·0	0·890
Rohrzucker	
0	0·914
0	0·861
0·585	0·832
0·585	0·876

Konzentration des Zusatzes in Mol/Liter	β/β_0
Rohrzucker	
0	0·904
0	0·927
0·351	0·907
0·351	0·934
1·170	0·936
0	0·799
0	0·887
0·585	0·849
0·585	0·862
1·170	0·971
1·170	0·808
Gelatine	
0 %	0·920
0 „	0·891
0·25 %	0·974
0·25 „	0·928
0 %	0·911
0 „	0·970
0·125 %	0·998
0·125 „	0·990

Konzentration des Zusatzes in Mol/Liter	β/β_0
Gelatine + H_2SO_4	
0	0·875
0	0·891
0·10 % Gelatine 0 H_2SO_4	0·868
0·10 „ „ 0 „	0·909
0·15 % Gelatine 0·035 Mol/Liter H_2SO_4	0·901
0	0·909
0	0·864
0·15 % Gelatine 0·035 Mol/Liter H_2SO_4	0·910
0·15 „ „ 0·035 „ „	0·907

Als Resultat ergibt sich also, dass keiner der zugesetzten Fremdstoffe einen innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche merklichen Einfluss auf die Kompressibilität ausübt. Es ist ja nicht ausgeschlossen, dass spätere genauere Versuche einen solchen Einfluss zutage bringen können, jedenfalls muss aber derselbe sehr gering sein.

Aus diesen Versuchen können noch zwei Schlüsse gezogen werden: erstens, dass die Kompressibilität der kolloiden Lösungen nicht von der Viskosität des Dispersionsmittels abhängig ist, und zweitens, dass das Gesetz von Dalton über die Unabhängigkeit

der Partialdrucke voneinander auch für kolloide Lösungen gültig ist. Bei den Versuchen mit grossen Zusätzen von Harnstoff, Zucker oder Gelatine war die Viskosität so gross, dass die Brownsche Bewegung ganz enorm verlangsamt wurde, nichtsdestoweniger konnte keine merkliche Veränderung in der Kompressibilität konstatiert werden. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Kompressibilität, solange die Viskosität noch endlich bleibt, von derselben unabhängig ist, d. h. dass der osmotische Druck für ein festes Sol ebenso gross ist wie für das entsprechende flüssige Sol bei derselben Temperatur. Bei einer bestimmten Temperatur kann man also aus der mehr oder weniger grossen Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung an und für sich (wie auch die kinetische Theorie lehrt) keine Schlüsse auf die Grösse des osmotischen Drucks ziehen. Bei unsern Versuchen kann als Mass der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung die Geschwindigkeit betrachtet werden, mit der sich die Konzentrationsschwankungen bewegen $= \frac{dn}{dt}$, wenn n den momentane Wert der Teilchenanzahl bedeutet. Diese Geschwindigkeit war bei den Versuchen mit grossen Teilchen oder grosser Viskosität überaus viel kleiner als bei den Versuchen mit kleinen Teilchen und kleiner Viskosität. Die (wenigstens angenäherte) Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes für kolloide Lösungen wird von den Versuchen mit Gelatinezusätzen erwiesen. Da die Viskosität dabei sehr gross war (Brownsche Bewegung überaus langsam), so ist es sehr wahrscheinlich, dass dieses Gesetz auch für feste disperse Systeme gilt.

B. Beobachtungen an Gummigutthydrosolen.

Um die vierte der anfangs aufgeworfenen Fragen zu beantworten, haben wir auch Versuche mit einem andern, der chemischen Natur nach dem Golde möglichst unähnlichen Substanz, nämlich dem Gummigutt ausgeführt.

Das verwendete Gummigutt reinigten wir durch Auflösen des käuflichen Produkts in Methylalkohol, durch Filtrieren der Lösung und Eindampfen auf dem Wasserbade. Es zeigte dann ein spez. Gewicht von 1·2317. Die untersuchten, ziemlich gleichkörnigen Sole wurden nach dem von J. Perrin[1]) ausgearbeiteten Verfahren durch fraktionniertes Zentrifugieren von Solen, die aus nicht gleichgrossen Teilchen bestanden, hergestellt.

Gummigutthydrosol I. Eine methylalkoholische Gummiguttlösung wurde in Wasser gegossen, und aus dem so erhaltenen, nicht

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] **18**, 32 (1909); Kolloidchem. Beihefte **1**, 244 (1910).

gleichkörnigen, schwach methylalkoholischen Sol, das gleichkörnige, rein wässerige Sol I herausfraktioniert.

Konzentration = 0·0325 g Gummigutt auf 100 ccm Sol.
Teilchendiameter = 190 $\mu\mu$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
Unverdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	30	0·059	0·118	2·14	0·392	0·539	0·728
1	105	0·208	0·252				
2	200	0·396	0·269				
3	120	0·238	0·192				
4	36	0·071	0·103				
5	12	0·024	0·044				
6	2	0·004	0·016				
	505						
0	13	0·027	0·080	2·53	0·363	0·510	0·712
1	62	0·131	0·201				
2	170	0·360	0·255				
3	142	0·301	0·215				
4	63	0·133	0·136				
5	17	0·034	0·069				
6	5	0·010	0·029				
	472						
Auf das $1^1/_2$ fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen = 90 μ^3.							
0	24	0·038	0·098	2·32	0·390	0·529	0·738
1	111	0·175	0·228				
2	262	0·414	0·264				
3	136	0·215	0·204				
4	77	0·122	0·119				
5	20	0·031	0·055				
6	3	0·005	0·021				
	633						
0	12	0·021	0·087	2·44	0·369	0·519	0·712
1	86	0·155	0·212				
2	217	0·392	0·259				
3	139	0·251	0·211				
4	85	0·153	0·129				
5	13	0·023	0·063				
6	2	0·004	0·025				
	554						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	63	0·081	0·127	2·06	0·404	0·541	0·746
1	164	0·211	0·262				
2	314	0·405	0·270				
3	153	0·197	0·186				
4	63	0·081	0·096				
5	18	0·023	0·039				
6	1	0·001	0·013				
	776						
0	38	0·054	0·115	2·16	0·400	0·538	0·743
1	150	0·215	0·249				
2	272	0·391	0·269				
3	154	0·221	0·194				
4	61	0·088	0·105				
5	21	0·030	0·045				
	696						
Auf das $2^1/_2$fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	75	0·100	0·141	1·96	0·442	0·552	0·800
1	182	0·245	0·276				
2	278	0·374	0·270				
3	137	0·184	0·177				
4	51	0·068	0·087				
5	20	0·027	0·034				
6	1	0·001	0·011				
	744						
0	53	0·071	0·120	2·12	0·408	0·539	0·756
1	156	0·208	0·254				
2	304	0·406	0·270				
3	137	0·183	0·191				
4	81	0·108	0·101				
5	16	0·021	0·043				
6	1	0·001	0·015				
	748						
Auf das 3fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	77	0·127	0·214	1·54	0·507	0·660	0·767
1	216	0·356	0·330				
2	232	0·382	0·254				
3	70	0·115	0·130				
4	12	0·020	0·050				
	607						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β₀
0	107	0·154	0·204	1·59	0·538	0·648	0·830
1	214	0·309	0·324				
2	261	0·377	0·258				
3	84	0·121	0·137				
4	21	0·030	0·054				
5	6	0·009	0·017				
	693						

Auf das 4fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl	beob.	ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β₀
0	42	0·063	0·083	2·49	0·433	0·514	0·843
1	100	0·150	0·206				
2	220	0·330	0·257				
3	161	0·241	0·213				
4	100	0·150	0·133				
5	28	0·042	0·066				
6	16	0·024	0·027				
	667						
0	31	0·039	0·066	2·72	0·390	0·487	0·801
1	92	0·115	0·179				
2	248	0·311	0·244				
3	212	0·266	0·221				
4	146	0·183	0·150				
5	50	0·062	0·082				
6	18	0·022	0·037				
7	1	0·001	0·014				
	798						

Auf das 6fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl	beob.	ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β₀
0	100	0·125	0·160	1·83	0·495	0·587	0·843
1	215	0·270	0·293				
2	281	0·352	0·269				
3	136	0·171	0·164				
4	53	0·066	0·075				
5	11	0·014	0·027				
6	1	0·001	0·008				
	797						
0	70	0·108	0·152	1·88	0·474	0·573	0·825
1	177	0·274	0·287				
2	226	0·350	0·270				
3	120	0·186	0·169				
4	40	0·062	0·079				
5	12	0·018	0·030				
6	1	0·001	0·009				
	646						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 10fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen $= 384\ \mu^3$.			
0	37	0·057	0·096	2·34	0·464	0·527	0·880
1	117	0·205	0·225				
2	192	0·337	0·264				
3	116	0·203	0·206				
4	70	0·123	0·120				
5	25	0·044	0·056				
6	10	0·017	0·022				
7	3	0·005	0·007				
	570						
0	51	0·085	0·110	2·21	0·473	0·536	0·883
1	128	0·214	0·242				
2	207	0·347	0·268				
3	110	0·184	0·197				
4	65	0·109	0·109				
5	28	0·047	0·048				
6	6	0·010	0·018				
7	2	0·003	0·006				
	597						
	Auf das 20fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen $= 384\ \mu^3$.			
0	103	0·181	0·200	1·61	0·580	0·644	0·900
1	163	0·287	0·322				
2	198	0·348	0·259				
3	68	0·120	0·139				
4	31	0·054	0·056				
5	3	0·005	0·018				
6	2	0·003	0·005				
	568						
0	127	0·177	0·200	1·61	0·594	0·644	0·922
1	226	0·315	0·322				
2	223	0·310	0·259				
3	90	0·125	0·139				
4	45	0·063	0·056				
5	6	0·008	0·018				
6	6	0·001	0·005				
	718						
	Auf das 50fache Volumen verdünnt.			Beobachtetes Volumen $= 1064\ \mu^3$.			
0	87	0·179	0·179	1·72	0·608	0·616	0·986
1	144	0·296	0·308				
2	135	0·277	0·265				
3	75	0·154	0·152				
4	32	0·065	0·065				
5	11	0·022	0·022				
6	3	0·006	0·006				
	487						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	87	0·182	0·210	1·56	0·612	0·655	0·933
1	166	0·346	0·328				
2	135	0·282	0·256				
3	65	0·136	0·133				
4	16	0·033	0·052				
5	8	0·017	0·016				
6	2	0·004	0·004				
	479						

Gummigutthydrosol II. Genau wie I hergestellt.

Konzentration = 0·0288 g Gummigutt auf 100 ccm Sol.
Teilchendiameter = 222 $\mu\mu$.

Unverdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	37	0·065	0·106	2·24	0·388	0·534	0·727
1	88	0·155	0·238				
2	229	0·402	0·267				
3	140	0·246	0·199				
4	65	0·115	0·112				
5	10	0·017	0·050				
	569						
0	32	0·055	0·119	2·13	0·383	0·539	0·711
1	121	0·207	0·253				
2	245	0·419	0·269				
3	119	0·204	0·191				
4	58	0·099	0·102				
5	7	0·012	0·043				
6	2	0·003	0·015				
	584						
0	31	0·045	0·107	2·23	0·385	0·535	0·720
1	128	0·187	0·240				
2	291	0·425	0·267				
3	140	0·205	0·199				
4	76	0·111	0·111				
5	16	0·023	0·049				
6	2	0·003	0·018				
	684						

Auf das 1·3 fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	77	0·107	0·147	1·92	0·425	0·563	0·756
1	157	0·218	0·281				
2	289	0·402	0·270				
3	145	0·204	0·173				
4	42	0·058	0·083				
5	9	0·012	0·032				
	719						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	100	0·142	0·156	1·86	0·432	0·579	0·746
1	111	0·157	0·289				
2	326	0·462	0·269				
3	127	0·180	0·167				
4	34	0·048	0·078				
5	7	0·010	0·029				
	705						

Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	91	0·142	0·214	1·54	0·524	0·660	0·794
1	221	0·345	0·330				
2	235	0·367	0·254				
3	80	0·125	0·130				
4	13	0·020	0·050				
	640						
0	71	0·108	0·181	1·71	0·486	0·618	0·785
1	212	0·322	0·309				
2	251	0·381	0·264				
3	90	0·137	0·151				
4	26	0·039	0·064				
5	8	0·012	0·022				
	658						

Auf das 4fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	45	0·106	0·159	1·84	0·462	0·584	0·791
1	118	0·276	0·292				
2	161	0·377	0·269				
3	70	0·164	0·165				
4	30	0·070	0·076				
5	3	0·007	0·028				
	427						
0	63	0·090	0·116	2·15	0·441	0·538	0·820
1	137	0·196	0·250				
2	253	0·361	0·269				
3	152	0·217	0·193				
4	71	0·101	0·104				
5	20	0·029	0·045				
6	4	0·006	0·016				
	700						

Auf das 6fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
0	174	0·243	0·267	1·32	0·646	0·705	0·916
1	236	0·330	0·353				
2	223	0·312	0·233				
3	68	0·095	0·102				
4	13	0·018	0·034				
5	1	0·001	0·009				
	715						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β_0
0	145	0·190	0·225	1·49	0·579	0·672	0·862
1	230	0·302	0·336				
2	278	0·365	0·250				
3	86	0·113	0·124				
4	21	0·028	0·046				
5	1	0·001	0·014				
	761						

Auf das 10fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 384\,\mu^3$.

n	Anzahl der Beobachtungen	beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β_0
0	88	0·119	0·156	1·86	0·495	0·579	0·855
1	206	0·278	0·289				
2	240	0·324	0·269				
3	147	0·198	0·167				
4	50	0·067	0·078				
5	8	0·011	0·029				
6	2	0·002	0·009				
	741						

n	Anzahl der Beobachtungen	beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β_0
0	153	0·186	0·206	1·58	0·591	0·651	0·907
1	249	0·302	0·325				
2	264	0·320	0·257				
3	116	0·141	0·135				
4	36	0·044	0·084				
5	6	0·007	0·017				
	824						

Auf das 20fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen $= 1064\,\mu^3$.

n	Anzahl der Beobachtungen	beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β_0
0	67	0·104	0·134	2·01	0·486	0·541	0·899
1	173	0·270	0·269				
2	200	0·312	0·271				
3	117	0·182	0·181				
4	61	0·095	0·091				
5	15	0·023	0·037				
6	7	0·011	0·012				
7	1	0·001	0·003				
	641						

n	Anzahl der Beobachtungen	beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β_0
0	104	0·143	0·144	1·94	0·517	0·557	0·927
1	174	0·240	0·279				
2	237	0·326	0·270				
3	121	0·167	0·175				
4	63	0·087	0·085				
5	21	0·029	0·033				
6	4	0·005	0·011				
7	2	0·003	0·003				
	726						

Gummigutthydrosol III. Das gereinigte Gummigutt wurde direkt in Wasser „kolloid aufgelöst" und aus diesem nicht gleichkörnigen Sol das gleichkörnige Sol III herausfraktioniert.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
Konzentration = 0·0396 g Gummigutt auf 100 ccm Sol. Teilchendiameter = 276 $\mu\mu$.							
Unverdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	36	0·064	0·165	1·80	0·412	0·595	0·693
1	178	0·317	0·297				
2	238	0·424	0·268				
3	78	0·139	0·161				
4	31	0·055	0·072				
	561						
0	28	0·047	0·147	1·92	0·372	0·563	0·661
1	173	0·290	0·281				
2	265	0·444	0·270				
3	85	0·142	0·173				
4	41	0·069	0·083				
5	5	0·008	0·032				
	597						
Auf das 1·3fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bestimmt.							
0	51	0·102	0·202	1·60	0·454	0·646	0·703
1	165	0·330	0·323				
2	220	0·440	0·258				
3	59	0·118	0·137				
4	5	0·010	0·055				
	500						
0	53	0·100	0·212	1·55	0·456	0·658	0·693
1	189	0·358	0·329				
2	232	0·439	0·255				
3	48	0·091	0·131				
4	6	0·011	0·051				
	528						
Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	48	0·070	0·114	2·17	0·414	0·538	0·769
1	134	0·197	0·248				
2	262	0·385	0·269				
3	153	0·225	0·194				
4	61	0·089	0·105				
5	20	0·029	0·046				
6	3	0·004	0·016				
	681						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	ber.	ν	δ beob.	ber.	β/β_0
0	52	0·079	0·121	2·11	0·386	0·540	0·714
1	114	0·174	0·256				
2	262	0·401	0·270				
3	171	0·261	0·190				
4	45	0·069	0·100				
5	9	0·014	0·042				
6	1	0·001	0·015				
	654						
	Auf das 4fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht bekannt.						
0	66	0·109	0·147	1·92	0·469	0·563	0·833
1	156	0·258	0·281				
2	214	0·354	0·270				
3	107	0·177	0·173				
4	49	0·081	0·083				
5	10	0·016	0·032				
6	2	0·003	0·010				
	604						
0	57	0·101	0·141	1·96	0·470	0·552	0·851
1	134	0·257	0·276				
2	174	0·333	0·270				
3	104	0·199	0·177				
4	38	0·073	0·087				
5	13	0·025	0·034				
6	2	0·004	0·011				
	522						
	Auf das 8fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen = 384 μ^3.						
0	143	0·205	0·219	1·52	0·633	0·665	0·952
1	186	0·287	0·332				
2	202	0·311	0·253				
3	82	0·126	0·128				
4	29	0·045	0·074				
5	6	0·009	0·015				
6	1	0·001	0·004				
	649						
0	144	0·228	0·247	1·40	0·647	0·690	0·938
1	214	0·339	0·345				
2	170	0·269	0·242				
3	87	0·138	0·113				
4	14	0·022	0·039				
5	2	0·003	0·011				
	631						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Auf das 20fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen = 1064 μ^3.						
0	117	0·201	0·212	1·55	0·633	0·658	0·962
1	187	0·325	0·329				
2	166	0·286	0·255				
3	69	0·119	0·131				
4	30	0·052	0·051				
5	8	0·014	0·018				
6	2	0·003	0·004				
	581						
0	101	0·220	0·234	1·45	0·672	0·680	0·987
1	162	0·352	0·340				
2	115	0·250	0·247				
3	57	0·124	0·119				
4	21	0·046	0·043				
5	4	0·009	0·012				
	460						

Gummigutthydrosol IV. Ähnlich wie Sol III hergestellt.

Konzentration = 0·0441 g Gummigutt auf 100 ccm Sol.
Teilchendiameter = 400 $\mu\mu$.

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β/β_0
	Unverdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.						
0	21	0·040	0·154	1·87	0·362	0·576	0·627
1	161	0·304	0·288				
2	242	0·457	0·269				
3	75	0·142	0·168				
4	30	0·056	0·078				
	529						
0	28	0·051	0·133	2·02	0·348	0·541	0·643
1	128	0·236	0·268				
2	245	0·451	0·271				
3	96	0·177	0·182				
4	41	0·075	0·092				
5	5	0·009	0·037				
	543						
	Auf das 2fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.						
0	23	0·051	0·095	2·35	0·413	0·527	0·784
1	79	0·174	0·224				
2	171	0·376	0·263				
3	108	0·237	0·206				
4	50	0·110	0·121				
5	20	0·044	0·057				
6	3	0·007	0·022				
7	1	0·002	0·007				
	455						

n	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	ν	δ beob.	δ ber.	β / β_0
0	55	0·099	0·090	2·41	0·441	0·522	0·844
1	65	0·117	0·216				
2	171	0·309	0·261				
3	164	0·296	0·209				
4	67	0·120	0·126				
5	22	0·040	0·061				
6	10	0·018	0·024				
	554						
Auf das 4 fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen nicht genau bekannt.							
0	105	0·181	0·214	1·54	0·575	0·660	0·872
1	177	0·305	0·330				
2	198	0·241	0·254				
3	84	0·144	0·130				
4	15	0·026	0·050				
5	2	0·003	0·015				
	581						
Auf das 10 fache Volumen verdünnt. Beobachtetes Volumen = 1064 μ^3.							
0	163	0·289	0·323	1·13	0·671	0·730	0·919
1	222	0·394	0·365				
2	128	0·227	0·206				
3	41	0·073	0·078				
4	9	0·016	0·022				
	563						
0	99	0·297	0·319	1·14	0·685	0·729	0·939
1	121	0·363	0·364				
2	88	0·264	0·208				
3	17	0·051	0·079				
4	8	0·024	0·022				
	333						

Die für die Gummigutthydrosole in verschiedener Verdünnung gefundenen Teilchenzahlen und die daraus in ähnlicher Weise wie beim Golde berechneten Teilchendiameter sind in beistehender Tabelle verzeichnet.

Nummer des Hydrosols	Verdünnungsgrad	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Mittelwert	Teilchendiameter in $\mu\mu$
I	10	61		
	10	58		
	20	84		
	20	84		
	50	81		
	50	73	73·5	190

Nummer des Hydrosols	Verdünnungsgrad	Teilchenanzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert	Teilchendiameter in $\mu\mu$
II	10	48		
	10	41		
	20	38		
	20	37	41·0	222
III	8	32		
	8	29		
	20	29		
	20	27	29·2	276
IV	10	10·6		
	10	10·7	10·7	400

Bei den Versuchen mit Gummigutt kamen infolge der hier viel grössern Teilchen die schon bei den Versuchen mit Gold (S. 161) erwähnten Fehlerquellen noch mehr zum Vorschein, so dass die Teilchenanzahl bei Hydrosol I bis zu der zehnfachen, bei Hydrosol II bis zu der zehnfachen, bei Hydrosol III bis zu der achtfachen und bei Hydrosol IV bis zu der vierfachen Verdünnung noch scheinbar ansteigt. Bei der Berechnung der mittlern Teilchenanzahl haben wir nur die oberhalb den erwähnten Grenzen erhaltenen Werte benutzt. Das beobachtete Volumen wurde deshalb bei den höhern Konzentrationen nicht genau bestimmt.

Die Ursache zu diesem grossen Einfluss der Konzentration ist nicht darin zu suchen, dass die Gummiguttsole vielleicht weniger gleichkörnig wären als die Goldsole — sie sind im Gegenteil wahrscheinlich noch gleichkörniger —, sondern darin, dass bei den Gummiguttsolen infolge der grossen Teilchendiameter die Absorptions- und Zerstreuungsvermögen ausserordentlich viel grösser sind als bei den Goldsolen. In den konzentrierten Gummiguttsolen wird deshalb das beleuchtende Lichtbündel bald nach dem Eintritt in die Küvette diffus zerstreut und sehr stark geschwächt. Diejenigen Teilchen, deren Grösse auch nur wenig unter dem Mittelwert liegt, werden dadurch unsichtbar.

Die an Gummiguttsolen angestellten Beobachtungen geben erstens eine Bestätigung der durch die Versuche mit Goldhydrosolen gefundenen Gesetzmässigkeiten, nämlich dass die Kompressibilität mit wachsender Konzentration und wachsender Teilchengrösse kontinuierlich abnimmt, und dass die experimentell gefundenen relativen Häufigkeiten mit zunehmender Verdünnung sich immer mehr den bei strenger Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes zu erwartenden relativen Häufigkeiten nähern. Fig. 14 zeigt aber, dass die

Kompressibilität-Konzentrationskurven hier gegen die Abszissenachse schwach konvex verlaufen, während dieselben beim Golde gegen diese Achse schwach konkav waren.

Durch die Versuchsreihen wird ferner die vierte der aufgeworfenen Fragen wenigstens qualitativ beantwortet, und zwar in bejahendem Sinne. Das Kompressibilitätsverhältnis ist nämlich für gleiche Teilchengrösse beim

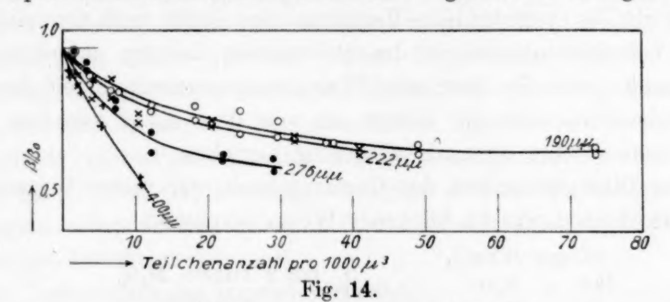


Fig. 14.

Gummigutt viel grösser als beim Golde, d. h. die Abweichungen von den Gasgesetzen sind bei Gummigutthydrosolen bedeutend kleiner als bei Goldhydrosolen. Durch das in Fig. 15 gezeichnete Diagramm wird dies in anschaulicher Weise demonstriert. Als Abszissen haben wir die Teilchendiameter, als Ordinaten diejenigen Konzentrationen (Teilchenanzahl pro 1000 μ^3) gewählt, bei denen das Kompressibilitätsverhältnis gleich 0·8 ist. Man ersieht aus diesem Diagramm, dass bei konstanter Konzentration das Kompressibilitätsverhältnis 0·8 beim Gummigutt erst für ein zwei- bis dreimal grösseres Teilchendiameter als beim Golde erreicht wird. Dies kann kaum anders erklärt werden als durch die Annahme, dass die zwischen den einzelnen Teilchen wirkenden Kräfte beim Golde viel grösser sind als beim Gummigutt. Da die Teilchen in kolloiden Lösungen im allgemeinen elektrisch geladen sind, so liegt die Vermutung ziemlich nahe, dass diese Kräfte elektrischer Natur sind. Wie aus einigen der oben mitgeteilten Beobachtungsreihen und besonders aus einem von uns speziell zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuch hervorgeht, ist aber diese Vermutung wahrschein-

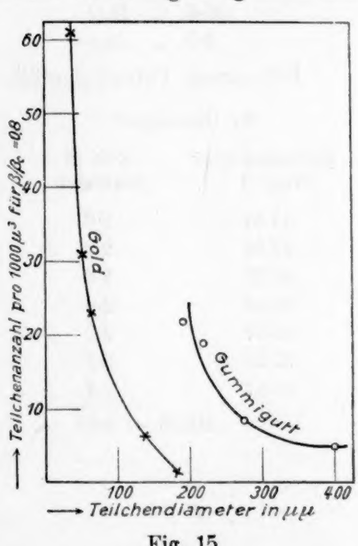


Fig. 15.

lich nicht zutreffend. Die elektrische Ladung der Teilchen, wie sie sich durch die mehr oder weniger rasche Wanderung derselben im elektrischen Potentialgefälle kundgibt, wird im allgemeinen durch Zusätze von Elektrolyten (und bisweilen auch von Nichtelektrolyten) stark beeinflusst, wir fanden aber, dass die Kompressibilität bei Goldsolen nicht merklich durch Zusätze verschiedener Art geändert werden kann. Um zu sehen, ob das verschiedene Verhalten der Gold- und Gummiguttsole durch Verschiedenheiten in der elektrischen Ladung zu erklären ist, untersuchten wir die elektrische Wanderungsgeschwindigkeit derselben. Als Beobachtungsmethode diente das von dem einen von uns früher angegebene direkte ultramikroskopische Verfahren[1]).

Das Dispersionsmittel des Gummiguttsols war reines Wasser.

Das Goldsol war in folgender Weise hergestellt:

1·0 ccm $HAuCl_4$
49·0 „ H_2O
5·0 „ Keimflüssigkeit
} mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert

Die Keimflüssigkeit wurde aus:

0·5 ccm $HAuCl_4$
49·5 „ H_2O
5·0 „ Au_P
} mit 2 Tropfen reduziert.

Bei einem Potentialgefälle von 4·98 Volt/cm fanden wir:

für Gummigutt

Zurückgelegter Weg in μ	Zeit in Sekunden
37·57	2·8
37·57	2·9
37·57	2·9
37·57	2·9
37·57	2·7
37·57	2·7
37·57	2·7
Mittel =	2·80

für Gold

Zurückgelegter Weg in μ	Zeit in Sekunden bei verschiedener Stromrichtung	
37·57	2·2	2·0
37·57	2·0	2·2
37·57	2·0	2·4
37·57	2·3	2·6
37·57	2·4	2·6
37·57	2·6	2·0
37·57	2·6	2·8
37·57	2·6	2·0
37·57	2·4	2·6
37·57	2·2	2·6
37·57	2·8	2·4
Mittel =	2·37	2·38

also die Wanderungsgeschwindigkeit in μ/sec. Volt/cm:

für Gummigutt	für Gold
2·77	3·25

[1]) The Svedberg, Nova acta reg. soc. sc. Upsalienis Ser. IV, Vol. 2, Nr. 1, S. 149 (1907).

In beiden Fällen wanderten die Teilchen zur Anode. Sie waren also negativ geladen.

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die beobachteten grossen Verschiedenheiten hinsichtlich der Kompressibilität durch diese kleinen Unterschiede in der elektrischen Ladung veranlasst werden können. In Anbetracht des Umstandes, dass bisher nur zwei Substanzen, Gold und Gummigutt, ausführlich untersucht worden sind, ist es wohl als verfrüht anzusehen, schon jetzt mit weitern Hypothesen über die Natur der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte hervorzutreten. Doch verdient es erwähnt zu werden, dass Quecksilber, mit dem bei der frühern Untersuchung einige orientierende Versuche ausgeführt wurden, sich ziemlich ähnlich dem Golde verhält. Vielleicht wird es sich herausstellen, dass gewisse Gruppen von Solen, z. B. die Metallhydrosole, hinsichtlich der Kompressibilität analog sind.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium.
März 1911.

Die elektrolytische Dissociationstheorie unter Berücksichtigung der elektrischen Energie der Ionen.

Von

Dr. F. A. Kjellin †.

(Eingegangen am 22. 4. 11.)

Durch die von Arrhenius eingeführte elektrolytische Dissociationstheorie erhielt man eine geniale und einfache Erklärung, weshalb die Elektrolyte von dem von van 't Hoff formulierten Satz, dass „die Gasgesetze für verdünnte Lösungen gelten, wenn man den Gasdruck durch den osmotischen Druck ersetzt“, abzuweichen scheinen. Bei einer weitern Entwicklung der Dissociationstheorie hat man deshalb im allgemeinen vorausgesetzt, dass die Dissociationsprodukte, die elektrisch geladenen Ionen, die Gasgesetze vollständig befolgen.

Aber auch hier ist man auf Ausnahmen von der Regel gestossen, besonders bei den starken Elektrolyten. Wenn dieselben die Gasgesetze befolgen, muss die Beziehung zwischen den Konzentrationen der Ionen und des undissociierten Salzes durch das allgemeine Gleichgewichtsgesetz wiedergegeben werden können; so würde z. B. für einen binären Elektrolyten die Formel $C_i^2 = k.C_s$ gelten, wo C_i und C_s die Konzentrationen der Ionen und des undissociierten Salzes bezeichnen.

Die Erfahrung hat aber erwiesen, dass dies nicht der Fall ist; es liegt dann sehr nahe, die Ursache dieser Abweichungen von den Gasgesetzen in der Ungleichheit zu suchen, welche gemäss der elektrolytischen Dissociationstheorie zwischen den Produkten einer gewöhnlichen Dissociation und den Ionen vorhanden ist, indem die Ionen elektrisch geladen sind. Zwischen den elektrisch geladenen Ionen sind nämlich elektrische Kräfte vorhanden, teils abstossende zwischen gleichnamig, teils anziehende zwischen ungleichnamig geladenen Ionen.

Demzufolge wird durch eine Änderung des Volumens, mit daraus folgender Änderung der gegenseitigen Entfernung der Ionen, eine Änderung der elektrischen Energie der Ionen hervorgerufen, wobei die zwischen gleichnamigen Elektrizitätsmengen wirkenden abstossenden Kräfte bei Vergrösserung des Volumens Arbeit leisten, während die

Anziehung zwischen den ungleichnamigen einen Arbeitszuschuss bei einer Vergrösserung des Volumens erfordert.

Es gilt somit in erster Linie, eine Beziehung zwischen der Ionenkonzentration, bzw. dem Volumen und der den elektrostatischen Kräften entsprechenden Druckkorrektion aufzufinden.

Der Einfachheit wegen denken wir uns dann eine vollständig dissociierte Lösung eines binären Elektrolyten von der Konzentration 1 in einem kubischen Gefäss vom Volumen 1 enthalten. Die positiven sowie die negativen Ionen haben somit die Konzentration 1. Die Ionen befinden sich infolge ihrer Bewegung immer gleichmässig in der Lösung verteilt; ihre gegenseitige Lage aber ändert sich unaufhörlich.

Wir können uns nun denken, dass die Ionen in einem gegebenen Augenblick zum Stillstand gebracht und in ihrer respektiven Lage festgehalten werden. Eine gewisse Anzahl der Ionen befinden sich dann in Berührung mit den Wänden des Gefässes, und jedes von ihnen wird u. a. von einer abstossenden elektrostatischen Kraft beeinflusst, welche die Resultante derjenigen elektrostatischen Kräfte ist, die zwischen dem betreffenden Ion und jedem einzelnen der übrigen gleichgeladenen wirken.

Wäre nun das Volumen gleich V, anstatt 1, die Ionen aber im übrigen in einer genau gleichförmigen Weise in der Lösung verteilt gewesen, so wären die linearen Entfernungen zwischen den verschiedenen Ionen $\sqrt[3]{V}$-mal so gross wie jetzt gewesen. Demzufolge würden die einzelnen elektrostatischen Kräfte $\frac{1}{\sqrt[3]{V^2}}$ von ihren gegenwärtigen Werten gehabt haben; ihre Richtungen aber wären unverändert geblieben.

Wenn man mit K den Druck pro Flächeneinheit bezeichnet, welcher von einem innerhalb des Volumens 1 befindlichen, in der Lösung gleichmässig verteilten positiven Grammion infolge der zwischen den Ionen abstossenden Kräfte ausgeübt werden würde, so ist beim Volumen V der Druck $\frac{K}{\sqrt[3]{V^4}}$, denn die Anzahl der die Wände des Gefässes berührenden Ionen ist in den meisten Fällen die gleiche, und die auf sie wirkenden elektrolytischen Kräfte haben dieselbe Richtung wie früher, aber die Grösse derselben ist $\frac{1}{\sqrt[3]{V^2}}$ ihres frühern Werts, und gleichzeitig ist beim Volumen V die Wandfläche $\sqrt[3]{V^2}$-mal so gross wie beim Volumen 1.

Wenn nun das Volumen von V bis $V + dV$ vergrössert wird, so leistet der obengenannte, von den abstossenden Kräften hervorgerufene Druck pro Flächeneinheit $\frac{K}{\sqrt[3]{V^4}}$ die Arbeit $dA = \frac{K}{\sqrt[3]{V^4}} dV$, wodurch man durch Integration:

$$\int dA = -\frac{3K}{\sqrt[3]{V}} + C$$

erhält. Die der Volumveränderung von V bis V_1 entsprechende Arbeit ist somit:

$$\int_V^{V_1} dA = \frac{3K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{3K}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

Die infolge der abstossenden Kräfte zwischen negativen Ionen von einem negativen Grammion geleistete Arbeit wird natürlich ebenfalls $\frac{3K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{3K}{\sqrt[3]{V_1}}$, so dass die gesamte Arbeit der beiden Grammionen infolge der Abstossungen zwischen gleichgeladenen Ionen $\frac{6K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6K}{\sqrt[3]{V_1}}$ wird.

Weiter hat man nun den Arbeitsaufwand bei einer Vergrösserung des Volumens von V bis V_1 festzusetzen, welcher nötig ist, um die positiven und negativen Ionen gegen die zwischen ihnen bestehenden anziehenden und abstossenden Kräfte voneinander zu entfernen. Dies macht keine Schwierigkeiten, wenn man berücksichtigt, dass bei einem Austauschen der positiven Ionen in der Ionenmischung gegen negative die zwischen bestimmten Ionen wirkenden anziehenden Kräfte, teils zwischen den positiven Ionen für sich genommen, und teils zwischen den negativen für sich genommen, unverändert bleiben.

Bei einer Vergrösserung des Volumens von V bis V_1 würde somit nach Austausch der positiven Ionen gegen negative die von den abstossenden Kräften entnehmbare Arbeit 1. derjenigen Arbeit gleich sein, welche vor dem Austausch der Ionen bei derselben Volumveränderung von den positiven Ionen infolge ihrer gegenseitigen Abstossung entnommen werden könnte, plus 2. der Arbeit, welche aus demselben Grunde vor dem Austausch den negativen Ionen entnommen werden könnte, und 3. einem unbekannten Term X, welcher numerisch gleich gross ist wie die Arbeit, welche bei derselben Volumvergrösserung vor dem Austausch der positiven gegen negative Ionen verbraucht werden würde, um die einander anziehenden Ionen voneinander zu entfernen, aber entgegengesetztes Vorzeichen besitzt.

Die gesamte Arbeit des positiven und des negativen Grammions, jedes für sich genommen, ist, wie oben nachgewiesen, $\frac{6K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6K}{\sqrt[3]{V_1}}$.

Der Druck pro Flächeneinheit, welcher von den im Volumen V befindlichen, nach dem Austausch der positiven gegen negative Ionen einander abstossenden zwei Grammionen ausgeübt werden würde, ist (da das Volumen pro Grammion $\frac{V}{2}$ ausmacht):

$$P = \frac{K}{\sqrt[3]{\left(\frac{V}{2}\right)^4}}, \text{ oder } P = \frac{2\sqrt[3]{2}\,.\,K}{\sqrt[3]{V^4}}.$$

Die dem entsprechende Arbeit bei der Vergrösserung des Volumens von V bis V_1 für die positiven und negativen Ionen, jedes für sich genommen, erhält man in gleicher Weise wie oben; dieselbe wird demgemäss:

$$\frac{3\,.\,2\sqrt[3]{2}\,K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{3\,.\,2\sqrt[3]{2}\,K}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

Bei Verwendung dieses Wertes erhalten wir dann:

$$\frac{6K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6K}{\sqrt[3]{V_1}} + X = \frac{6\sqrt[3]{2}\,K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6\sqrt[3]{2}\,K}{\sqrt[3]{V_1}},$$

somit:

$$X = \frac{6K\left(\sqrt[3]{2}-1\right)}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6K\left(\sqrt[3]{2}-1\right)}{\sqrt[3]{V_1}},$$

oder:

$$X = \frac{6\,.\,0{\cdot}2599\,K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6\,.\,0{\cdot}2599\,K}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

Dies ist somit die Grösse der Arbeit, welche verbraucht wird, um die elektrostatische Anziehung der Ionen zu überwinden, wenn 2 Grammionen (eins von jeder Gattung) ihr Volumen von V zu V_1 ändern. Oben ist aber nachgewiesen worden, dass die gesamte von den positiven und negativen Ionen bei dieser Volumvergrösserung infolge der Abstossungen entnehmbare Arbeit $\frac{6K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6K}{\sqrt[3]{V_1}}$ ist.

Ausser der Kraft, welche verbraucht wird, um die Ionen voneinander zu entfernen, gibt es somit einen Überschuss an Leistungsfähigkeit der Ionen, und zwar vom Betrage:

$$\frac{6K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6K}{\sqrt[3]{V_1}} - \frac{6.0{\cdot}2599\,K}{\sqrt[3]{V}} + \frac{6.0{\cdot}2599\,K}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

Bei der Vergrösserung des Volumens von V bis V_1 können somit die elektrostatischen Kräfte eine äussere Arbeit vom Betrage:

$$\frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V_1}}$$

leisten.

Der dieser elektrischen Leistungsfähigkeit der Ionen entsprechende Druck pro Flächeneinheit ist:

$$\frac{2.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V^4}},$$

denn:

$$\int_V^{V_1} \frac{2.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V^4}}\,dV$$

ist:

$$-\frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V_1}} + C - \left(-\frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V}} + C\right)$$

$$= \frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

Wenn man mit P den Druck bezeichnet, den die Ionen pro Flächeneinheit gegen die Wände des Gefässes infolge ihrer kinetischen Energie allein leisten, und mit p den tatsächlich vorhandenen effektiven, zur äussern Arbeit verwendbaren Druck, so entsteht die Gleichung:

$$p = P + \frac{2.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V^4}}.$$

Aus dem Ausdruck für die infolge der elektrostatischen Kräfte entnehmbare äussere Arbeit $\frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V_1}}$ folgt, dass für $V_1 = \infty$ die Arbeit gleich $\frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V}}$ ist, d. h. wenn 2 Grammionen ihre Konzentration von $\frac{2}{V}$ zu unendlicher Verdünnung verändern, so

ist die maximale aus den elektrostatischen Kräften entnehmbare Arbeit $\frac{6 . 0{\cdot}7401 \, K}{\sqrt[3]{V}}$, und um den gleichen Betrag hat natürlich gleichzeitig die elektrische Energie abgenommen.

Wenn wir nun als Nullwert der elektrischen Energie der Ionen die Energie bei unendlicher Verdünnung wählen, wo wir augenscheinlich ihre Ladungen als elektrische Massenpunkte betrachten können, welche sich in unendlich grossen Entfernungen voneinander befinden, so ist also die elektrische Energie E beim Volumen V und bei einer Konzentration $\frac{2}{V}$ gleich:

$$E = 0 + \frac{6 . 0{\cdot}7401 \, K}{\sqrt[3]{V}} - \frac{6 . 0{\cdot}7401 \, K}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

Zu demselben Resultat kann man natürlich auch gelangen, wenn man, wie Herr R. Malmström es in seiner Doktordissertation: „Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissociation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie“, getan hat, von der elektrischen Energie pro Volumeinheit ausgeht, welche der gegenseitigen Einwirkung einer Anzahl gleichförmig verteilter elektrischer Massenpunkte entspricht. Diese Energie pro Volumeinheit kann gemäss Malmström (S. 18 der Abhandlung) ausgedrückt werden durch die Formel $k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3}$, wo $\frac{n}{V}$ die Konzentration, und k eine Konstante ist. Wir können nun die von ihren gegenseitigen Lagen abhängige elektrische Energie der Ionen als aus mehrern superponierten Energien bestehend auffassen, nämlich 1. aus einer, die den Abstossungen der in der Volumeinheit enthaltenen positiven Ionen entspricht, 2. aus einer ebensolchen, die den Abstossungen der negativen Ionen entspricht, und schliesslich 3. aus einem Teil, welcher der Anziehung der ungleichnamigen Ionen entspricht. Wenn die ersten als positive Grössen betrachtet werden, muss die letztere ein negatives Vorzeichen haben.

Wenn man die den positiven Ionen infolge der Abstossungen entsprechende Energie pro Volumeinheit mit $k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3}$ bezeichnet, so ist die entsprechende Energie der negativen ebenfalls $k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3}$. Bezeichnen wir nun die der Anziehung der ungleichnamigen entsprechende Energie mit $\frac{x}{V}$, so wird die gesamte Energie pro Volumeinheit $2k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} - \frac{x}{V}$.

Wenn nun statt dessen sämtliche Ionen mit der gleichen Elektrizität geladen gewesen wären, wäre $\frac{x}{V}$ numerisch gleich aber mit umgekehrtem Zeichen gewesen, und die gesamte Energie wäre dann $2k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} + \frac{x}{V}$ gewesen; aber in gleicher Weise wie die Energie, welche für elektrisch geladene Massenpunkte von der Konzentration $\frac{n}{V}$ gleich $k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3}$ war, muss dieselbe nun bei der Konzentration $\frac{2n}{V}$ (vorausgesetzt, dass sämtliche Ionen gleich geladen sind) $k\left(\frac{2n}{V}\right)^{4/3}$ sein. Durch Zusammenstellung mit dem vorhin erhaltenen Ausdruck für die elektrische Energie pro Volumeinheit $2k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} + \frac{x}{V}$ erhält man:

$$2k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} + \frac{x}{V} = k\left(\frac{2n}{V}\right)^{4/3}$$

oder:

$$\frac{x}{V} = k\left(\frac{2n}{V}\right)^{4/3} - 2k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3}.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für $\frac{x}{V}$ in den Ausdruck für die gesamte elektrische Energie pro Volumeinheit, $2k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} - \frac{x}{V}$, erhält man die elektrische Energie pro Volumeinheit $4k\left(\frac{n}{V}\right)^{4/3} - k\left(\frac{2n}{V}\right)^{4/3}$.

Wenn man n gleich 1 einsetzt und mit V multipliziert, erhält man einen Ausdruck für die elektrische Energie bei einem vollständig dissociierten binären Elektrolyt von der Konzentration $\frac{1}{V}$ für jedes der Ionen. Und zwar beträgt diese Energie:

$$k\frac{\left(4 - 2\sqrt[3]{2}\right)}{\sqrt[3]{V}} = \frac{2k.0{\cdot}7401}{\sqrt[3]{V}}.$$

Wenn man k gleich $3K$ einsetzt, erhält man den Ausdruck für die gesamte elektrische Energie E gleich $\frac{6.0{\cdot}7401\,K}{\sqrt[3]{V}}$, oder identisch denselben Ausdruck wie vorhin auf einem etwas verschiedenen Weg deduziert.

Um die für die Aufstellung der Zustandsgleichung notwendigen Berechnungen zu ermöglichen, habe ich für ihre Ausführung einen Spezialfall gewählt, nämlich ein elektrolytisch dissociiertes, bi-

näres Idealgas, wo wir somit die Resultate der kinetischen Gastheorie anwenden können.

Wenn der Durchschnittswert der lebendigen Kraft der Ionen $\frac{mu^2}{2}$ und ihre Anzahl pro Volumeinheit N ist, so ist die totale kinetische Energie der Ionen $V \cdot \frac{Nmu^2}{2}$. Infolge des Umstandes, dass nachgewiesenermassen in verdünnten wässerigen Lösungen wenigstens die totale Energie der Ionen von dem Volumen unabhängig und somit konstant ist, erhält man die Bedingung dafür durch die Gleichung $V \cdot \frac{Nmu^2}{2} + \frac{6 . 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V}} = C$, wo C eine Konstante ist.

Damit die totale Energie konstant bleibt, ist es nämlich auf Grund unserer gegenwärtigen Auffassung der Beschaffenheit der Ionen notwendig, dass die Summe ihrer kinetischen und elektrischen Energie konstant ist. Aus der Formel folgt, dass die totale kinetische Energie $V \cdot \frac{Nmu^2}{2} = C - \frac{6 . 0{\cdot}7401 K}{\sqrt[3]{V}}$ ist. Durch eine Division mit V auf beiden Seiten erhält man die kinetische Energie pro Volumeinheit:

$$\frac{Nmu^2}{2} = \frac{C}{V} - \frac{6 . 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}}.$$

Gemäss der kinetischen Gastheorie (Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 206) ist nun der von den Gasmolekülen gegen die Flächeneinheit der Wand geleistete Druck P gleich $^1/_3\, Nmu^2$; hieraus folgt $\frac{Nmu^2}{2} = 1{\cdot}5\, P$. Setzen wir diesen Wert für $\frac{Nmu^2}{2}$ in die vorhin erhaltene Gleichung ein, so erhalten wir $1{\cdot}5\, P = \frac{C}{V} - \frac{6 . 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}}$; hieraus folgt, dass der Druck pro Flächeneinheit, welchen die Ionen infolge ihrer lebendigen Kraft gegen die Wände des Gefässes leisten, $P = \frac{2}{3} \frac{C}{V} - \frac{4 . 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}}$ ist. Aber wie vorhin nachgewiesen, besteht zwischen diesem Druck P und dem effektiven Druck die Relation $p = P + \frac{2 . 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}}$.

Wenn man den Wert für P aus dieser Gleichung in die vorausgehende einsetzt, erhält man:

$$p - \frac{2 \,.\, 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}} = \frac{2}{3}\,\frac{C}{V} - \frac{4 \,.\, 0{\cdot}7461\, K}{\sqrt[3]{V^4}},$$

$$p = \frac{2}{3}\,\frac{C}{V} - \frac{2 \,.\, 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}}.$$

Hieraus erhält man die Zustandsgleichung der Ionen:

$$\left(p + \frac{2 \,.\, 0{\cdot}7401\, K}{\sqrt[3]{V^4}}\right) V = \frac{2}{3} C,$$

oder, wenn man $a = 2 \,.\, 0{\cdot}7401\, K$ setzt:

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt[3]{V^4}}\right) V = \frac{2}{3} C. \tag{1}$$

Wenn V unendlich gross gemacht wird, und das entsprechende Volumen mit V_∞, der entsprechende Druck mit p_∞ bezeichnet wird, geht die Gleichung über in $p_\infty V_\infty = {}^2/_3 C$.

Durch Einsetzen dieses Werts für ${}^2/_3 C$ erhält die Zustandsgleichung die Form:

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt[3]{V^4}}\right) V = p_\infty \,.\, V_\infty. \tag{2}$$

Bestimmungen für das Dissociationsgleichgewicht.

Um die erhaltene Zustandsgleichung prüfen zu können, müssen wir in erster Linie eine Formel für das Dissociationsgleichgewicht ableiten.

Aus der Zustandsgleichung (2) folgt:

$$p = \frac{p_\infty V_\infty}{V} - \frac{a}{\sqrt[3]{V^4}};$$

$$p\,dV = \frac{p_\infty V_\infty \,.\, dV}{V} - \frac{a \,.\, dV}{\sqrt[3]{V^4}}$$

$$\int_V^{V_1} p\,dV = p_\infty V_\infty \ln \frac{V_1}{V} - \frac{3a}{\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{3\,V_1},$$

aber $\int_V^{V_1} p\,dV$ stellt die von dem effektiven Druck p bei der Volumänderung von V zu V_1 geleistete Arbeit dar oder, in andern Worten, die maximale entnehmbare Arbeit.

Wenn wir nun von zwei verschiedenen Verdünnungsgraden eines binären Elektrolyts ausgehen, und die Volumina, welche ein Grammion von jeder Gattung enthalten, mit V, bzw. V_1, und die Volumina, welche ein Grammol undissociierten Salzes enthalten, mit v, bzw. v_1 bezeichnen, so können wir uns einen vollständigen, isothermen, umkehrbaren Kreisprozess auf folgende Weise durchgeführt denken:

a) Ein Grammol undissociierten Salzes vom Volumen v wird mittels einer halbdurchlässigen Membran in die erste Lösung eingeführt, und gleichzeitig wird durch eine andere halbdurchlässige Membran ein positives und ein negatives Grammion vom Volumen v entzogen. Die maximale Arbeit, welche dabei gewonnen werden kann, ist:

$$-RT + pV = -RT + p_\infty V_\infty - \frac{3a}{\sqrt[3]{V}}.$$

b) Die beiden Ionen werden veranlasst, vom Volumen V zu V_1 isothermisch überzugehen. Die maximale dabei entnehmbare Arbeit ist, wie oben nachgewiesen:

$$p_\infty V_\infty \ln \frac{V_1}{V} - \frac{3a}{\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{\sqrt[3]{V_1}}.$$

c) Die beiden Grammionen vom Volumen V_1 werden mittels einer halbdurchlässigen Membran in die andere Lösung eingeführt, und gleichzeitig wird der Lösung, ebenfalls mittels einer halbdurchlässigen Membran, ein Grammol undissociierten Salzes vom Volumen v_1 entzogen. Die maximale Arbeit ist dabei:

$$-p_\infty V_\infty + \frac{a}{\sqrt[3]{V_1}} + RT.$$

d) Ein Grammol undissociierten Salzes vom Volumen v_1 wird zum ursprünglichen Volumen v übergeführt. Die entsprechende maximale Arbeit ist:

$$RT \ln \frac{v}{v_1}.$$

Der Kreisprozess ist jetzt vollständig durchgeführt, und da bei einem vollständigen isothermischen Kreisprozess die entnehmbare Arbeit gleich 0 ist, so wird:

$$-RT + p_\infty V_\infty - \frac{a}{\sqrt[3]{V}} + p_\infty V_\infty \ln \frac{V_1}{V} - \frac{3a}{\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{\sqrt[3]{V_1}},$$
$$-p_\infty V_\infty + \frac{a}{\sqrt[3]{V_1}} + RT + RT \ln \frac{v}{v_1} = 0.$$

Dies ergibt:

$$p_\infty V_\infty \ln V + \frac{4a}{\sqrt[3]{V}} - RT \ln v = p_\infty V_\infty \ln V_1 + \frac{4a}{\sqrt[3]{V_1}} - RT \ln v_1$$

gleich eine Konstante.

Tauschen wir die Volumina gegen die entsprechenden Konzentrationen aus, und berücksichtigen wir, dass, wenn jedes der Ionen die Konzentration C_i hat, $V = \frac{1}{C_i}$ ist, und ebenso, wenn die Konzentration des undissociierten Salzes C_s ist, $v = \frac{1}{C_s}$, so erhalten wir:

$$-p_\infty V_\infty \ln C_i + 4a\sqrt[3]{C_i} + RT \ln C_s = \text{konstant},$$

$$p_\infty V_\infty \ln C_i - 4a\sqrt[3]{C_i} - RT \ln C_s = \text{konstant}.$$

Bezeichnen wir nun die Konstante mit $RT.\ln k$, so erhalten wir nach Übergang zu den dekadischen Logarithmen und Division mit $2{\cdot}3025\,RT$:

$$\frac{p_\infty V_\infty}{RT} \log C_i - \frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT} \sqrt[3]{C_i} - \log C_s = \log k. \qquad (3)$$

Diese Formel gibt somit die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und einem undissociierten Salz bei verschiedenen Verdünnungen, unter der Voraussetzung, dass das zwischen den Ionen befindliche Medium dieselbe Dielektrizitätskonstante wie reines Wasser hat.

Prüfung der Formel.

Bei Verwendung der Gleichung (3) habe ich für einige binäre Elektrolyte auf die im folgenden angegebene Weise die in Tabelle 1 angegebenen Werte für $\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$ und $\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}$ berechnet.

Tabelle 1.

	$\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$	$\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}$
KCl 18°	1·50263	0·29735
$NaCl$ 18°	1·51302	0·29735

Dabei habe ich die Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit λ bei verschiedenen Verdünnungen (vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen, 3. Aufl., S. 744 u. 745) von Kohlrausch und Maltby, sowie von Kohlrausch und Grüneisen verwendet.

Infolge der weitgehenden Dissociation von $NaCl$ und KCl beeinflusst bei grossen Verdünnungen auch ein sehr kleiner Fehler in der

Bestimmung von λ ganz bedeutend den Wert der Konstanten in der Gleichung des Dissociationsgleichgewichts.

Wenn der beobachtete Wert λ ist, während der tatsächliche Wert $\lambda(1-\delta)$ ist, erhält man infolge des beobachteten Wertes λ die Gleichung:

$$\frac{p_\infty V_\infty}{RT}\log C_i - \frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}\sqrt[3]{C_i} - \log C_s = \log k$$

anstatt der richtigen Gleichung:

$$\frac{p_\infty V_\infty}{RT}\log C_i(1+\delta) - \frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}\sqrt[3]{C_i(1+\delta)} - \log(C_s - C_i) = \log k.$$

Man erhält hieraus:

$$\left.\begin{aligned}\frac{p_\infty V_\infty}{RT}\log C_i - \frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}\sqrt[3]{C_i} - \log C_s = \log k\\ - \frac{\delta}{2{\cdot}3025}\left(\frac{p_\infty V_\infty}{RT} - \frac{4a}{3RT}\sqrt[3]{C_i} + \frac{C_i}{C_s}\right).\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Je grösser der Wert $\frac{C_i}{C_s}$, desto grösser wird somit auch der Einfluss der Beobachtungsfehler, aber andererseits muss man sich an grosse Verdünnungen halten $\left(\text{hohe Werte für } \frac{C_i}{C_s}\right)$, denn die Formel ist abgeleitet unter Annahme einer konstanten Dielektrizitätskonstanten (reines Wasser), und bei den höhern Konzentrationen besteht das Medium zwischen den Ionen aus Wasser und einer ganz bedeutenden Menge undissociierten Salzes, so dass man hier nicht länger von den Variationen der Dielektrizitätskonstanten absehen kann. Demzufolge habe ich für KCl 18° bei Verwendung des Verfahrens der kleinsten Quadrate die Werte für $\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$ und $\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}$, sowie $\log k$ berechnet, welche die Summe der Quadrate der Fehler der beobachteten Werte für λ auf ein Minimum reduzieren. Die dabei verwendeten Konzentrationen sind:

0·05; 0·02; 0·01; 0·005; 0·002 und 0·001.

Für $NaCl$ 18° muss $\frac{4a}{\lambda.3025\,RT}$ denselben Wert haben wie für KCl 18°, und ich habe deshalb hierfür bei Verwendung des Werts $\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT} = 0{\cdot}29735$ die Werte für $\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$ und $\log k$ gesucht, welche für diese Konzentrationen die Summe der Fehlerquadrate auf ein Minimum reduzieren.

Nachher habe ich nach Gleichung (4) die den verschiedenen Konzentrationen entsprechenden Werte für δ berechnet. Da aber der tatsächliche Wert $\lambda(1+\delta)$ der beobachteten Leitfähigkeit λ entspricht, so ist $\delta = \frac{\alpha_{\text{ber.}} - \alpha_{\text{beob.}}}{\alpha_{\text{beob.}}}$, wo $\alpha_{\text{ber.}}$ den aus der Gleichung berechneten Wert für α bezeichnet. Tabelle 2 stellt die auf diese Weise für *KCl* 18° und *NaCl* 18° erhaltenen Werte $\frac{\alpha_{\text{ber.}} - \alpha_{\text{beob.}}}{\alpha_{\text{beob.}}}$, sowie die wahrscheinlichsten Werte von $\log k$ dar.

Tabelle 2.

	KCl 18°	*NaCl* 18°
C	$\frac{\alpha_{\text{ber.}} - \alpha_{\text{beob.}}}{\alpha_{\text{beob.}}}$	$\frac{\alpha_{\text{ber.}} - \alpha_{\text{beob.}}}{\alpha_{\text{beob.}}}$
0·0001	+ 0·0008	
0·0002	+ 0·0004	
0·0005	— 0·00001	+ 0·0002
0·001	+ 0·00002	+ 0·00008
0·002	— 0·00003	— 0·00006
0·005	— 0·00010	— 0·00008
0·01	+ 0·00008	— 0·00002
0·02	— 0·00009	+ 0·00008
0·05	+ 0·00010	— 0·00005
	$\log k = 0{\cdot}1222682$	$\log k = 0{\cdot}0570853$
	$k = 1{\cdot}325$	$k = 1{\cdot}140$

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten ist, wie ersichtlich, sehr gut, aber gegen ihre Beweiskraft kann eingewendet werden, dass, wenn man in einer Formel mit drei Konstanten diejenigen Werte wählt, welche für die experimentellen Resultate am geeignetsten sind, eine gute Übereinstimmung erzielt werden dürfte. Die Kraft dieses Einwands wird natürlich abgeschwächt, wenn ein auf theoretische Ursachen begründeter Zusammenhang zwischen einer von diesen für binäre Elektrolyte mit einwertigen Ionen gültigen Konstanten und der entsprechenden Konstanten für Elektrolyte von zweiwertigen Ionen nachgewiesen werden kann.

Ein derartiger Zusammenhang dürfte nun für eine unserer Konstanten vorhanden sein, nämlich für diejenige, welche den Einfluss der elektrostatischen Kräfte repräsentiert. Die Anziehung oder Abstossung zweier in einer bestimmten Entfernung voneinander befindlichen elektrischen Massenpunkte wird, wie bekannt, auf das Vierfache vergrössert, wenn man die Elektrizitätsmenge in jedem Punkte verdoppelt. Infolge des Umstands, dass die Elektrizitätsmenge eines zweiwertigen Ions

doppelt so gross ist als diejenige eines einwertigen, muss die für die einwertigen massgebende Konstante, welche in Tabelle 1 mit $\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}$ bezeichnet ist, einen Wert haben, welcher viermal so gross ist als der in Tabelle 1 angegebene, oder $4 \,.\, 0{\cdot}29735 = 1{\cdot}1894$. Wenn man diesen Wert für $\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}$ in die deduzierte Formel für das Dissociationsgleichgewicht einsetzt, erhält diese die nachstehende Form:

$$\frac{p_\infty V_\infty}{RT} \log C_i - 1{\cdot}1894 \sqrt[3]{C_i} - \log C_s = \log k\,.$$

Wenn man nun für zwei verschiedene Konzentrationen die Werte für C_i und C_s kennt, kann man nach dem Eliminieren von $\log k$ aus dieser Formel einen Wert für die Konstante $\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$ berechnen. Wenn man dann mittels dieser Konstanten und der Konstanten 1·1894 aus der Formel die Werte für k berechnet, welche demgemäss den für die verschiedenen Verdünnungsgrade geltenden Werten für C_i und C_s entsprechen würden, und dabei übereinstimmende Werte für k erhält, so ist dies ein ziemlich kräftiger Beweis für die Gültigkeit der Formel, sowie auch dafür, dass die für die einwertigen Ionen nachgewiesene Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten nicht nur auf der Verwendung von einer Formel mit drei Konstanten beruhte. Um dies nachzuweisen, habe ich die in der Tabelle 3 angegebenen Werte für $\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$ berechnet aus den neuesten Werten Kohlrauschs für λ_∞ für die Sulfate von *Mg*, *Zn* und *Cu*, und zwar bei den Konzentrationen $C = 0{\cdot}05$ und $C = 0{\cdot}001$.

Tabelle 3.

	$\frac{p_\infty V_\infty}{RT}$	$\frac{4a}{2{\cdot}3025\,RT}$
$MgSO_4$ 18°	1·7041	1·1894
$ZnSO_4$ 18°	1·7212	1·1894
$CuSO_4$ 18°	1·7383	1·1894

Mittels dieser Konstanten habe ich dann die den verschiedenen Konzentrationen entsprechenden Werte für k berechnet; diese finden sich in Tabelle 4, wo ich ebenfalls die auf entsprechende Weise berechneten Werte für k für KCl und $NaCl$ gegeben habe.

Tabelle 4.

	KCl $k =$	$NaCl$ $k =$	$MgSO_4$ $k =$	$ZnSO_4$ $k =$	$CuSO_4$ $k =$
0·0005	1·326	1·127	0·02315	0·01774	0·01518
0·001	1·324	1·137	0·02379	0·01827	0·01564
0·002	1·326	1·143	0·02389	0·01837	0·01571
0·005	1·328	1·143	0·02384	0·01836	0·01572
0·01	1·324	1·141	0·02385	0·01832	0·01553
0·02	1·327	1·139	0·02373	0·01812	0·01561
0·05	1·324	1·141	0·02379	0·01827	0·01564

Wie hieraus ersichtlich, sind die Werte von k ziemlich konstant. Für die Sulfate ist die letzte Dezimale in denjenigen Fällen erhöht, wo die nächste Zahl 5 oder mehr betrug.

Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie zu erwarten berechtigt ist, wenn man berücksichtigt, dass die fraglichen Sulfate bei grösserer Verdünnung teilweise hydrolysiert sind.

Aus Tabelle 1 und 3 geht hervor, dass die Werte für $p_\infty V_\infty$ für die verschiedenen Kombinationen von Ionen wechseln, anstatt — wie es zu erwarten wäre — den gemeinsamen Wert $2RT$ für 2 Grammionen zu haben.

Um eine Aufklärung davon zu erhalten dürfte es geeignet sein, die physikalische Ursache der elektrolytischen Dissociation näher zu untersuchen.

Die Ursache der elektrolytischen Dissociation.

Um die diesbezüglichen Verhältnisse aufzuklären, dürfte es geeignet sein, zuerst einige Sätze aus der Elektrizitätslehre in Erinnerung zu bringen.

Wie bekannt, kann man bei einem elektrischen Kondensator durch Austausch des Dielektrikums gegen ein anderes mit einer höhern Dielektrizitätskonstante die Kapazität des Kondensators erhöhen oder, in andern Worten, die Potentialdifferenz vermindern, welche erforderlich ist, um die Platten des Kondensators mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge zu laden. Wenn das ursprüngliche Dielektrikum die Dielektrizitätskonstante 1 hatte, und das neue Dielektrikum die Dielektrizitätskonstante D hat, so ist für die gleiche Ladung die Potentialdifferenz der Platten, und demzufolge auch die Ladungsenergie, im letztern Falle $\frac{1}{D}$ mal so gross wie diejenige im ersten Falle. Eine derartige Verminderung der elektrischen Energie erfolgt immer, wenn man in einem System von elektrisch geladenen Leitern bei unveränderter Ladung das

umgebende Dielektrikum gegen ein anderes mit einer grössern Dielektrizitätskonstanten austauscht. Hieraus folgt, dass, wenn man in dem schwächern Teil eines elektrischen Feldes ein Stück eines Dielektrikums mit grösserer Dielektrizitätskonstante als die des ursprünglichen Mediums hineinbringt, ein Streben entsteht, das neue Dielektrikum nach einem solchen Teil des Feldes hinzuführen, dass die elektrische Energie ein Minimum wird. Dies wird der Fall sein, wenn so viele Kraftlinien, „Faraday Tubes", wie möglich durch das neue Dielektrikum passieren. Dasselbe wird also von Kräften beeinflusst, welche danach streben, es nach dem stärkern Teil des Feldes hinzuführen.

In der modernen Elektronentheorie nimmt man bekanntlich an, dass bei der Vereinigung eines Metalles mit einem Nichtmetalle eine Übertragung von Elektronen von Metallatomen zu Nichtmetallatomen stattfindet.

Demzufolge kann man die Atome eines undissociierten Moles von einem binären Elektrolyt als elektrisch geladen ansehen — das eine positiv, das andere negativ. Bei einem in einer Lösung befindlichen, noch undissociierten Mole ist das elektrische Feld hauptsächlich nach dem zwischen den Atomen vorhandenen Dielektrikum verlegt (dem Weltäther mit der Dielektrizitätskonstanten 1), aber ein Teil der Kraftlinien passiert auch durch das umgebende Lösungsmittel (im allgemeinen Wasser mit der Dielektrizitätskonstanten 80). Wie oben bereits auseinandergesetzt, wird das Wasser von den elektrostatischen Kräften beeinflusst: dieselben streben dahin, es nach dem stärkern Teile des elektrischen Feldes zu bringen. Dieser Teil befindet sich offenbar rings um die gerade Linie, welche die Mittelpunkte der Atome verbindet.

Die Anzahl derjenigen Kraftlinien, welche teilweise durch das Wasser passieren, wird vergrössert durch Verkleinerung der Entfernung zwischen dem undissociierten Molekül und dem Wasser, und zuletzt werden sämtliche Kraftlinien durch das Wasser passieren, während keine direkt durch den Weltäther von dem einen Atom zum andern geht.

Die innerhalb der Moleküle tätigen elektrostatischen Kräfte sind somit durch elektrostatische Kräfte ersetzt, welche durch das Wasser von dem einen Atom zum andern gehen, oder, in andern Worten, das Molekül ist in Ionen zerfallen.

Die Ursache der elektrolytischen Dissociation kann somit in einer einfachen Weise durch das Verhalten der elektrostatischen Kräfte erklärt werden, welche danach streben, das zwischen den Atomen der Moleküle vorhandene Dielektrikum (das Vakuum oder den Weltäther) durch ein anderes mit einer höhern Dielektrizitätskonstante zu ersetzen. Das

früher bestehende Gleichgewicht zwischen der Bestrebung der Atome, infolge ihrer kinetischen Energie sich voneinander zu entfernen, und der Bestrebung der elektrostatischen Kräfte, die Atome einander zu nähern, wird somit durch die Anwesenheit eines Mediums mit einer höhern Dielektrizitätskonstante als 1 gestört, und eine elektrolytische Dissociation wird eintreten.

Je grösser die Dielektrizitätskonstante des Mediums, welches nach der Dissociation sich zwischen den Ionen befindet, desto grösser wird auch die durch die Ionisierung herbeigeführte Verminderung der elektrischen Energie der Atome, und desto vollständiger muss bei einer bestimmten Verbindung die Dissociation werden.

Ferner ist es einleuchtend, dass die Energieverminderung, welche dem Übergang der Kraftlinien vom Vakuum zu einem andern Dielektrikum entspricht, von der ursprünglichen Grösse der elektrischen Energie abhängig ist. (Je grösser die ursprüngliche Energie, um so grösser muss auch die Energieveränderung und somit auch die Neigung der Verbindung zur Dissociation ausfallen.)

Je grösser die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums, desto geringer wird, für eine bestimmte Ionenkonzentration, die elektrische Energie der Ionen, und desto grösser wird der Energieunterschied zwischen dem Zustande der undissociierten Moleküle und der Ionen, und demzufolge muss — wie es ja alle Erfahrung bewiesen hat — das Dissociationsvermögen grösser sein bei einem Lösungsmittel mit grösserer Dielektrizitätskonstante als bei einem mit einer kleinern. Dass der Dissociationsgrad bei steigender Verdünnung erhöht wird, ist, wie leicht verständlich, eine Folge davon, dass die elektrische Energie der Ionen, wie oben nachgewiesen, bei vergrössertem Volumen abnimmt, so dass demzufolge der Unterschied in elektrischer Energie zwischen den Atomen in dem undissociierten Moleküle und den Ionen bei vergrösserter Verdünnung gesteigert werden muss.

Wenn man dagegen, wie es Herr A. Malmström in seiner Doktordissertation: „Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissociation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie", getan hat, davon ausgeht, dass infolge der Anziehung der Ionen der effektive Druck gegen die Wände des Gefässes kleiner als der osmotische Druck wird, so würde daraus folgen, dass bei einer Volumvergrösserung eine Arbeit verbraucht wird, um die Ionen voneinander zu entfernen, welche Arbeit dann als gesteigerte elektrische Energie der Ionen, als geladene Körper betrachtet, wiederzufinden wäre.

Der Unterschied der elektrischen Energie der Atome eines un-

dissociierten Moleküls und der Ionen würde dann bei gesteigerter Verdünnung vermindert werden, so dass eine durch die elektrostatischen Kräfte hervorgerufene elektrolytische Dissociation bei höhern Konzentrationen vollständiger sein würde als bei niedrigern.

Aus dem von mir erzielten Resultat folgt, dass die „Ladungsenergie" der Ionen bei verschiedenen Verdünnungen konstant ist. Bei unendlicher Verdünnung — wo wir die elektrische Energie der Ionen gleich Null setzten, weil sie sich bei Vergrösserung des Volumens nicht ändert — repräsentieren jedoch die Ionen eine gewisse Ladungsenergie infolge der durch Übertragung von Elektronen von der einen Gattung der Atome auf die andere hervorgerufenen Veränderung des Zustands der Atome. Wir haben keine Veranlassung, anzunehmen, dass diese Energie für alle Ionen dieselbe sein muss, und eine Schwankung des Wertes für $p_\infty V_\infty$ und demzufolge für die kinetische Energie der Ionen bei unendlicher Verdünnung kann deshalb sehr gut mit der Annahme einer konstanten totalen Energie für sämtliche Ionen — d. h. gleich der Summe der kinetischen Energie und der oben erwähnten Ladungsenergie — im Einklang stehen.

Wenn ein Metall unter Abgabe von Ionen in die Lösung sich auflöst, kann dieser Vorgang analog erklärt werden wie der der elektrolytischen Dissociation. Dazu bedarf es nur der Annahme, dass eine elektrische Ladung (von den Ladungen der hinter ihr liegenden Atome neutralisiert) sich auf einem Atom bildet, welches sich im Grenzlager zwischen dem Metall und der Lösung befindet; dies bewirkt, dass die elektrostatischen Kräfte in Wirksamkeit treten, und zwar auf dieselbe Weise, wie ich vorhin bei der Betrachtung der elektrolytischen Dissociation gezeigt habe, und folglich danach streben, das Lösungsmittel in den stärkern Teil des elektrischen Felds hineinzupressen. Demzufolge wird das Lösungsmittel zwischen das betreffende Atom und den übrigen Teil des Metalls hineingepresst, und das Atom ist dann in ein in der Flüssigkeit frei bewegliches Ion übergegangen. Die Grösse der maximalen dabei entnehmbaren Arbeit ist, wie bei der elektrolytischen Dissociation, von dem Unterschied zwischen der elektrischen Energie vor und nach der Ionenbildung abhängig.

Die Grösse der elektrischen Energie der Ionen hängt natürlich von der Grösse der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ab, so dass, je grösser die Dielektrizitätskonstante, desto kleiner die elektrische Energie bei derselben Ionenkonzentration. Demzufolge ist der Potentialunterschied zwischen einem Metalle und einer bestimmten Lösung mit Ionenkonzentration bei verschiedenen Lösungsmitteln grösser für das-

jenige Lösungsmittel, welches die grössere Dielektrizitätskonstante hat, in denjenigen Fällen, wo die Ionisierung der Atome mit einer Herabsetzung der Energie verbunden ist, d. h. wenn eine äussere Arbeit bei der Ionenbildung entnommen werden kann. In denjenigen Fällen dagegen, wo Arbeit zugeführt werden muss, damit die Metallatome in Ionen übergehen, und wo demzufolge die Ionenbildung eine Steigerung der Energie bedeutet, wird der Potentialunterschied grösser für dasjenige Lösungsmittel, welches die niedrigere Dielektrizitätskonstante hat.

Dies wird tatsächlich in einer auffallenden Weise von den Untersuchungen von G. Carrara und L. Agostini bestätigt (vgl. das Referat von Chilesotti in Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 581, Anmerkung).

Der sogenannte elektrolytische Lösungsdruck, welchen man den Metallen zugeschrieben hat, scheint somit von elektrostatischer Natur zu sein. Gesetzt, dass die Dielektrizitätskonstante des zwischen den Ionen befindlichen Mediums (Lösungsmittel + undissociiertes Salz) konstant und von der Konzentration unabhängig wäre, so würde man einen Ausdruck für den elektrolytischen Lösungsdruck in folgender Weise erhalten können.

Aus der für zwei einwertige Grammionen gültigen Zustandsgleichung $\left(p + \frac{a}{\sqrt[3]{V^4}}\right) V = p_\infty V_\infty$ folgt, dass die Zustandsgleichung für ein Grammion $\left(p + \frac{a}{\sqrt[3]{V^4}}\right) V = p'_\infty V_\infty$ sein muss, weil die Wirkung der elektrostatischen Kräfte eines Grammions die Hälfte von derjenigen zweier Ionen sein muss. In der Formel bezeichnete $p'_\infty V_\infty$ das Produkt von Druck und Volumen eines Grammions bei unendlicher Verdünnung. Wenn man nun mit P den Betrag des effektiven Drucks bezeichnet, welchen die Metallionen besitzen müssten, damit keine Ionen in die Lösung übergehen, so ergibt diese Gleichung:

$$P = \frac{p'_\infty V_\infty}{V} - \frac{a}{2 . \sqrt[3]{V^4}} .$$

Wir können uns nun denken, dass ein Grammion vom Volumen V gebildet sei in der Weise, dass das Metall zuerst durch einen umkehrbaren isothermischen Prozess ein Grammion von dem dem Lösungsdruck P entsprechenden Volumen V bilde, und dass dieses Grammion sich dann unter Leistung einer äussern Arbeit isothermisch expandiere, bis es das Volumen V' mit dem entsprechenden Druck P erhalte.

Wenn das Metall unter dem konstanten Druck P in den Ionen-

zustand übergeht, wird die Arbeit PV, oder, weil P gleich $\frac{p_\infty V_\infty}{V} - \frac{a}{2.\sqrt[3]{V^4}}$ ist:

$$PV = p'_\infty V_\infty - \frac{a}{2.\sqrt[3]{V}}$$

geleistet.

Dazu kommt noch die Arbeit bei der Vergrösserung des Volumens von V bis V':

$$p'_\infty V_\infty \ln \frac{V'}{V} - \frac{3a}{2.\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{2.\sqrt[3]{V'}}.$$

Die bei der Bildung eines Grammions vom Volumen V_1 entnehmbare maximale Arbeit ist:

$$A = p'_\infty V_\infty - \frac{a}{2.\sqrt[3]{V}} + p'_\infty V_\infty \ln \frac{V'}{V} - \frac{3a}{2.\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{2.\sqrt[3]{V'}},$$

$$A = p'_\infty V_\infty (1 + \ln V_1 - \ln V) - \frac{2a}{\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{2.\sqrt[3]{V_1}}.$$

Nun ist die maximale Arbeit A gleich der elektrischen Arbeit, welche bei der in Rede stehenden Ionenbildung entnommen werden kann. Da die elektrische maximale Arbeit, welche entnehmbar ist, wenn das Metall ein Grammion vom Volumen V_1 bildet, durch Bestimmung des Potentialunterschieds zwischen Metall und Lösung zu $\varepsilon . 96540$ für ein einwertiges Ion festgestellt worden ist, erhält man:

$$\varepsilon . 96500 = p'_\infty V_\infty (1 + \ln V' - \ln V) - \frac{2a}{\sqrt[3]{V}} + \frac{3a}{2.\sqrt[3]{V'}}.$$

Diese Gleichung enthält zwei unbekannte Grössen, nämlich $p'_\infty V_\infty$ und $\ln V$, weshalb man die elektrische Arbeit bei der Bildung von Ionen von zwei verschiedenen Konzentrationen kennen muss, um die Werte von $p'_\infty V_\infty$ und $\ln V$ berechnen zu können. Wenn V und $p'_\infty V_\infty$ bekannt sind, kann man dann aus der Zustandsgleichung der Ionen den Wert des dem Volumen V entsprechenden elektrolytischen Lösungsdrucks P berechnen.

Zusammenfassung.

Von den elektrostatischen Abstossungen und Anziehungen der Ionen in einer Lösung ausgehend, ist nachgewiesen worden, dass die elektrische

Energie der Ionen bei vergrössertem Volumen abnimmt, bis sie bei unendlicher Verdünnung denjenigen Wert erhält, welcher der Übertragung von Elektronen von der einen Art der Ionen zur andern entspricht.

Nach Zusammenstellen der Abhängigkeit der elektrischen Energie von dem Volumen mit der Erfahrung, dass die totale Energie der Ionen vom Volumen unabhängig ist, wurde die Folgerung gezogen, dass die kinetische Energie der Ionen auch mit dem Volumen variieren muss. Dann wurde unter Benutzung des Satzes der kinetischen Gastheorie bezüglich des Zusammenhangs zwischen Gasdruck und kinetischer Energie die Zustandsgleichung der bei der Dissociation einer binären Verbindung von einwertigen Ionen gebildeten zwei Grammionen erhalten.

Aus dieser Zustandsgleichung wurden dann die Bedingungen für das Dissociationsgleichgewicht abgeleitet und die so erhaltene Formel an dissociierten Lösungen von ein-, sowie zweiwertigen Elektrolyten geprüft.

Ferner wurde nachgewiesen, dass, falls man annimmt, dass bei der Vereinigung von einem Metall und einem Nichtmetall eine Übertragung von Elektronen von Metallatomen auf Nichtmetallatome stattfindet, so dass die die Atome zusammenhaltenden Kräfte innerhalb der Moleküle elektrischer Natur sind, dann aus der Elektrizitätslehre zu folgern ist, dass, falls die Moleküle von einem Dielektrikum mit einer höhern Dielektrizitätskonstante als der des Vakuums oder des Weltäthers umgeben sind, die elektrostatischen Kräfte danach streben, das Lösungsmittel zwischen die Atome hineinzupressen, wodurch die elektrolytische Dissociation hervorgerufen wird.

Die Anwendung einer derartigen Schlussfolgerung in bezug auf den Übergang eines Metalls in Ionen ergab eine einfache, von der Erfahrung bestätigte Erklärung von der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf den Potentialunterschied zwischen einem Metall und den Lösungen seiner Ionen.

Durch Anwendung der Zustandsgleichung der Ionen wurde dann gezeigt, wie man den Wert der elektrolytischen Lösungstension eines Metalls berechnen könnte.

Stockholm, im Herbst 1910.

Studien über die Photohaloide. I.

Von

W. Reinders.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 11.)

Das kristallisierte Photochlorid.

Die farbigen Substanzen, welche bei Belichtung aus den Silberhaloiden entstehen, sind von Carey Lea[1]) „Photohaloide" genannt worden.

Bei dieser Lichtwirkung wird Halogen abgeschieden; der resultierende Stoff enthält deshalb mehr Silber als das normale Haloid.

In Übereinstimmung damit zeigte Carey Lea, dass man die Photohaloide auch bereiten kann durch partielle Reduktion von Silberhaloiden oder partielle Oxydation von Silber mit Halogen und durch Einwirkung von Salzsäure auf partiell reduzierte Silbersalze oder auf partiell oxydiertes Silber.

Über diese Photohaloide, welche für die Theorie der Photographie von grosser Wichtigkeit sind, indem man sie identifiziert mit der Substanz des latenten Bildes[2]), ist seit Carey Lea sehr viel untersucht worden und hat sich allmählich eine grosse Literatur gebildet, in der zwei Theorien einander gegenüberstehen: die Subhaloidtheorie und die Absorptionstheorie.

Nach der Subhaloidtheorie (Eder, Luther, Schaum, Trivelli) sind in den Photohaloiden ein oder mehrere Subhaloide enthalten. Nach der Absorptionstheorie (Abegg, Lüppo-Cramer) sind die Photohaloide Absorptionsverbindungen von kolloidem Silber und normalem Haloid.

Alle diese Untersuchungen und Betrachtungen beziehen sich aber auf ein amorphes, wenigstens undeutlich kristallinisches Präzipitat, dessen Korngrösse je nach der Entstehungsart und der An- oder Abwesenheit eines Schutzkolloids wie Kollodion oder Gelatine variiert von nicht wahrnehmbar bis grob.

---

[1]) Amer. Journ. of Science [3] **33**, 349 (1887). Carey Lea und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide. 1908.

[2]) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme 1907, 217.

An derartigem Material ist es schwer zu entscheiden, ob eine reine Substanz vorliegt oder ein heterogenes Gemisch. Mancher Widerspruch in den Erklärungen findet dann auch seine Ursache in dem Umstand, dass man sich keine bestimmte Vorstellung von der Konstitution des Niederschlags machen konnte.

Für das Studium der Photohaloide ist deshalb an erster Stelle erwünscht, diese Verbindungen in reinem Zustande, d. h. in Form homogener Kristalle zu bereiten. Zweitens kann durch die Untersuchung des Systems $Ag—AgX$ bei Schmelzhitze und des Systems $Ag—AgX$— Lösungsmittel bei niedrigen Temperaturen entschieden werden, ob Silber und Silberhaloid eine oder mehrere stabile Zwischenverbindungen bilden können oder nicht.

Das System $Ag—AgCl$.

Etwa 30 g Silber, Chlorsilber oder Gemische abgewogener Quantitäten beider Substanzen wurden in einem Rosetiegel im Heraeustiegelofen bis über den Schmelzpunkt erhitzt, etwa 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, währenddem öfters umgerührt und alsdann sowohl bei sinkender wie bei steigender Temperatur die Erstarrungs- und Schmelzpunkte bestimmt.

Die Temperaturmessung geschah auf gewöhnliche Weise mittels eines Thermoelements $Pt—RhPt$ mit sehr dünnen Drähten und zugehörigem Galvanometer von Siemens & Halske. Tabelle 1 gibt die Resultate; die Mittelwerte der Bestimmungen sind in Fig. 1 eingetragen.

Tabelle 1.

Zusammensetzung in % $AgCl$ auf 100 $Ag+AgCl$	Erster Erstarrungspunkt			Zweiter Erstarrungspunkt		
	Sinkende Temperatur	Steigende Temperatur	Mittel	Sinkende Temperatur	Steigende Temperatur	Mittel
0	950°	950°	950°	—	—	—
5	950	950	950	444°	456°	450°
10	949	950	950	445	454	449
30	947	953	950	450	450	450
70	943	958	951	450	450	450
95	937	968	952	449	450	450
100	—	—	—	450	450	450

Weder der Schmelzpunkt des Silbers, noch der des Chlorsilbers wird also durch Beimischung des andern Stoffs geändert. Silber und Chlorsilber bilden zwei flüssige Phasen mit thermisch nicht wahrnehmbarer gegenseitiger Löslichkeit.

Um diese Löslichkeit noch auf andere Weise zu bestimmen, wurde eine grössere Quantität Chlorsilber mit etwa 10% Ag geschmolzen,

während einer halben Stunde auf 1000 bis 1100° erhitzt und dann langsam abgekühlt. Anfangend bei 1000° und dann bei 900, 800, 700, 600 und 500° wurden Proben von je etwa 0·5 g mit einem Porzellanrohr auspipettiert, gewogen und in $Na_2S_2O_3$ gelöst. Die Schmelze war dunkel gefärbt, im Gegensatz zu reinem Chlorsilber, das farblos bleibt, wenn es nicht höher als auf 500° erhitzt wird. Das Chlorsilber löste sich aber klar und farblos, und es blieb nur eine kaum wahrnehmbare Spur Silber zurück. Bei 1000° etwa 0·1%.

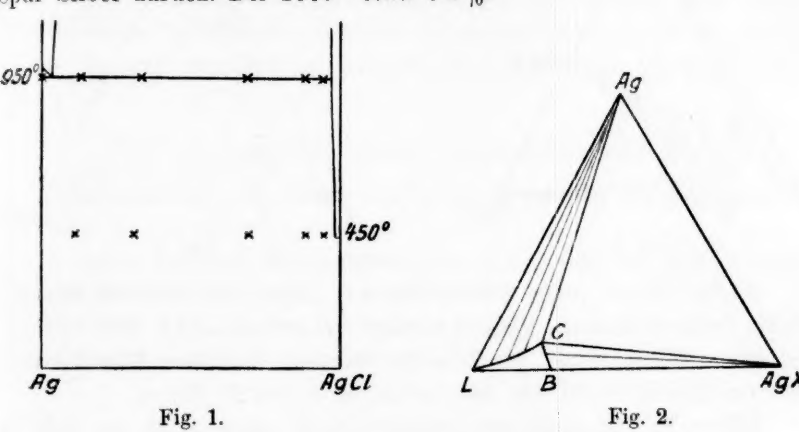


Fig. 1. Fig. 2.

Das System Ag—AgX—Lösungsmittel.

Drei Fälle können als möglich gedacht werden:

1. Silber und Silberhaloid bilden kein Subhaloid und keine Mischkristalle. Es resultiert alsdann eine Gleichgewichtsfigur, wie Fig. 2 zeigt. Die Lösungen LC sind im Gleichgewicht mit metallischem Silber, die Lösungen CB mit dem festen Silberhaloid AgX und die Lösung C sowohl mit Silber wie mit AgX.

Es wird also eine geringe Löslichkeit von Silber in der Lösung angenommen, welche nach den Untersuchungen von Bose[1]) und Jellinek[2]) über die Löslichkeit von Silber in Silbernitratlösungen und von Guntz[3]) und von Wöhler und Rodewald[4]) über die von Silber in Silberfluoridlösungen besteht.

2. Silber und Silberhaloid bilden ein Subhaloid der Zusammensetzung Ag_2X. Die Isothermen sind dann, wie Fig. 3 zeigt. In dieser

---

[1]) Z. f. Elektroch. **13,** 477 (1907); **14,** 85 314, (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71,** 513 (1910).

[3]) Compt. rend. **110,** 1337 (1890).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **61,** 54 (1909).

sind BC die Lösungen, welche mit dem festen Subhaloid im Gleichgewicht stehen.

Dieser Fall scheint nach den Untersuchungen von Wöhler und Rodewald bei Silberfluoridlösungen vorzuliegen.

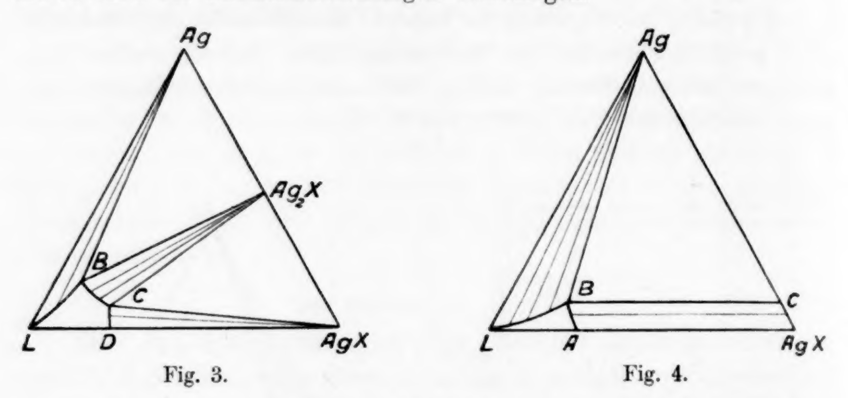


Fig. 3. Fig. 4.

3. Das Silber (oder Silbersubhaloid) bildet mit Silberhaloid eine Reihe fester Lösungen, welche anfängt bei reinem AgX und schliesst mit einem Mischkristall der Zusammensetzung C. Diese Mischkristalle sind im Gleichgewicht mit den Lösungen A bis B (Fig. 4).

Dieser Fall ist nicht sehr wahrscheinlich, denn 1. ist der Fall, in dem zwei Salze desselben Metalls, aber verschiedener Oxydationsstufen bei gewöhnlicher Temperatur Mischkristalle bilden, meines Wissens noch nicht konstatiert worden. 2. ist bei beschränkter Mischbarkeit in dem festen Zustande die Konzentration des Salzes in der festen Lösung gewöhnlich viel kleiner als in der flüssigen. Wo nun nach den Untersuchungen von Jellinek das Verhältnis von Argento- und Argentiionen in einer Lösung der Nitrate sehr gering ist, wird die Löslichkeit des Argentosalzes in dem festen Silberhaloid gewiss unmessbar klein sein.

Um zu untersuchen, welcher dieser drei Fälle bei Silberchlorid vorliegt, wurde farbloses, frisch gefälltes Chlorsilber und grauweisses, metallisch-kristallinisches Silber [aus Silbernitratammoniaklösung mit $(NH_4)_2SO_3$ präzipitiert] mit einer gesättigten Lösung von Chlorsilber in konzentriertem Ammoniak in einem Glasrohr eingeschmolzen und während 14 Tagen im Dunkeln auf 100° erhitzt.

Die Farbe des Gemisches war unverändert geblieben, nur war das Silber etwas grober kristallinisch geworden. Wurde nach dem Auswaschen aus dem festen Gemisch das Silber durch Salpetersäure gelöst, so blieb ein vollkommen farbloses Chlorsilber zurück.

Ein ähnlicher Versuch, in dem Silber, Chlorsilber und gesättigte

Chlorsilberlösung während 14 Tagen im Dunkeln bei 20° geschüttelt wurden, hatte denselben negativen Erfolg.

Auch Heyer[1]) und Lüppo-Cramer[2]), welche solche Versuche mit kürzerer Einwirkungszeit gemacht haben, konnten keine Aufnahme von Silber in das Chlorsilber konstatieren.

Wir können deshalb schliessen, dass metallisches Silber und Chlorsilber weder in der Schmelzhitze, noch bei niedriger Temperatur eine oder mehrere stabile Zwischenverbindungen bilden, und dass solche Verbindungen, sollten sie eventuell auf andere Weise erhalten werden können, instabil sind in bezug auf kristallinisches Silber und Chlorsilber.

Die Bereitung des kristallisierten Photochlorids.

Die Bereitung des kristallisierten Photochlorids kann nach zwei Methoden geschehen:

1. durch langsame Kristallisation im Sonnenlicht aus einer Lösung des normalen Chlorids;

2. durch Kristallisation aus einer gemischten Lösung von Silberchlorid und kolloidem Silber.

1. Die Bereitung durch langsame Kristallisation im Sonnenlicht.

Als Lösungsmittel, aus dem Silberhaloid unverändert auskristallisiert, kann man eine Lösung von Ammoniak, von Salzsäure oder von Merkuronitrat verwenden.

Lässt man aus einer Lösung von Silberchlorid in Ammoniak das Ammoniakgas im Dunkeln langsam verdampfen, so kristallisiert das Chlorsilber in Form kleiner, stark glänzender Kristalle aus. Der Durchmesser ist gewöhnlich etwa 50 bis 200 μ; man kann sie aber leicht grösser bekommen.

Die Kristallform ist eine Kombination von Oktaeder mit Kubus, an der die Oktaederflächen dominieren. Wenn klein, so zeigten sie sich unter dem Mikroskop oft als Dreiecke mit abgestumpften Ecken, bisweilen auch als mehr regelmässige sechsseitige Figuren, an denen aber die Oktaederform durch Einstellen auf verschiedene Höhe stets deutlich zu erkennen ist. An einzelnen, welche auf einer Würfelfläche liegen,

---

[1]) Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid, Inaug.-Dissertation Leipzig 1902, S. 50.

[2]) Photogr. Probleme, S. 200.

tritt auch diese Kristallform durch die äussere Umgrenzung deutlich hervor[1]).

In schwachem Tageslicht auskristallisierend, sind die Kristalle prachtvoll indigoblau. Die Intensität der Farbe wird bedingt durch die Intensität der Belichtung und die Geschwindigkeit der Kristallisation. Unter dem Mikroskop betrachtet, sind sie vollkommen homogen gefärbt, oft so dunkel, dass sie undurchsichtig werden.

In konzentriertem Ammoniak oder in Thiosulfat wird aus diesen Kristallen das Chlorsilber farblos gelöst, und bleibt der Überschuss Silber als schwarzes Pulver zurück. Dieser Überschuss ist immer sehr gering. In sehr dunklen Kristallen wurde durch Lösen in Ammoniak 1% Silber, durch Lösen in Thiosulfat 0·98% Silber gefunden. In zwei andern Präparaten 0·57, bzw. 1·1%.

Werden die Kristalle in der Lösung, aus der sie kristallisiert sind, und aus der allmählich alles Ammoniak verdampft ist, einer weitern Einwirkung des Lichts ausgesetzt, so werden sie undurchsichtig und bei auffallendem Lichte rötlichbraun. Noch einige Tage später sind sie grau mit ausgesprochenem Metallglanz. Die Kristallform ist undeutlich geworden, indem verschiedene Kristalle zu einem Netzwerk zusammengewachsen sind.

Die Reduktion ist dann, wenigstens an der Oberfläche, zu kristallinischem Silber fortgeschritten.

Kristallisation unter gefärbten Gläsern ergab keine andere Färbung des Photochlorids. Unter blauem Glase erschienen die Kristalle mit der gleichen Farbintensität wie bei voller Belichtung. Unter gelben oder grünen Gläsern waren sie schwach blau gefärbt und unter rotem Glas farblos.

Aus einer Lösung in konzentrierter Salzsäure im Sonnenlicht kristallisiert das Chlorsilber in derselben Kristallform wie aus Ammoniaklösung. Nur sind die Kristalle viel kleiner (10 bis 60 μ) und schwach gelb bis rosa gefärbt. Auch ist die Farbintensität viel geringer wie bei den blauen Kristallen aus Ammoniak. Bleiben die Kristalle längere Zeit mit der Lösung in Berührung und dem Lichte ausgesetzt, so

[1]) Die gröbern Körner in den sehr empfindlichen Bromsilbergelatineplatten (siehe Lüppo-Cramer, Phot. Probl. 49) sind offenbar Kristalle derselben Form. Dass andere mehr Kügelchen oder Sphärokristallen gleichen, muss zum Teil dem Umstand zugeschrieben werden, dass an diesen kleinen Kristallen eine scharfe Begrenzung von Kanten nicht mehr beobachtet werden kann, und die Kristalle bei regelmässiger Ausbildung sehr wenig von der Kugelform abweichen. Siehe auch Trivelli, Z. f. wissensch. Photogr. **8**, 17 (1910).

werden sie matt und schmutzigrot und unter dem Mikroskop undurchsichtig.

Aus einer Lösung von Merkuronitrat, durch Abkühlen im Sonnenlicht einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung gewonnen, waren die Kristalle anfangs farblos. Nach einigen Stunden wurden sie aber schmutziggelb. Unter dem Mikroskop zeigte sich der Habitus der Kristalle ganz verschieden von denen aus den beiden andern Lösungsmitteln. Die Würfelform war vorherrschend, und nur hier und da war eine sehr schwach ausgebildete Oktaederfläche zu sehen. Die Farbe war schmutziggelb und änderte sich auch nach tagelanger Belichtung unter Wasser nicht merkbar.

Wenn die Farbe der Photohaloide auf einen Gehalt an kolloidem Silber zurückgeführt werden muss, dann ist es wahrscheinlich, dass in diesen schwach gelben Kristallen statt Silber Quecksilber oder Silberamalgam enthalten ist.

2. Das Photochlorid, durch Kristallisation aus einer gemischten Lösung von Chlorsilber und kolloidem Silber erhalten.

Die amorphen Photohaloide kann man leicht erhalten, wenn Silber und Chlorsilber aus kolloider Lösung zusammen gefällt werden[1]).

Das kristallisierte Photochlorid entsteht auf ähnliche Weise, wenn Chlorsilber aus einer ammoniakalischen Lösung, welche kolloides Silber enthält, kristallisiert.

Zur Bereitung dieser Lösung wurden einige Tropfen Formaldehyd zu einer gesättigten Lösung von $AgCl$ in Ammoniak (etwa 2-norm.) gefügt. Der Formaldehyd reduziert allmählich das Silbersalz, und es entsteht eine kolloide Silberlösung, deren Farbe je nach der Menge des zugesetzten Formaldehyds, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur variiert von Schwachgelb bis Rotbraun bei durchfallendem, von Gelb bis Braun oder Olivengrün bei auffallendem Licht. Hat man eine zu starke Ammoniaklösung oder zuviel Formaldehyd verwendet, so wird die Lösung graublau und das Silber alsbald zu einem grauschwarzen Pulver koaguliert.

Bei Verdampfung des Ammoniaks kristallisiert aus dieser Lösung das Photohaloid in sehr schön gefärbten Kristallen, deren Kristallform genau dieselbe ist wie die des reinen Chlorsilbers[2]).

---

[1]) Photogr. Probleme, S. 200.

[2]) Ist zuviel Formaldehyd zugesetzt, z. B. mehr als fünf Tropfen einer 30%igen Lösung pro 10 ccm, so kristallisieren auch doppeltbrechende Kristalle, vermutlich einer Doppelverbindung von Chlorsilber und Hexamethylentetramin. Bei

Die Farbe dieser Kristalle variiert je nach der Farbe der Lösung, mit dem Unterschied, dass sie bei den Kristallen meistens viel stärker und reiner ist. Am leichtesten entstehen orangerote und rosenrote Kristalle verschiedener Farbintensität. Aber auch gelbe, orangegelbe, braunrote, rubinrote und rotviolette Kristalle und vereinzelt auch rahmgelbe und schwach blauviolette.

Die Kristalle sind vollkommen homogen und homogen (dilut) gefärbt und aus derselben Lösung stets gleicher Farbe. Die Farbintensität ist bei Betrachtung mit blossem Auge und auffallendem Licht viel grösser als bei Beobachtung unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht.

Das Übermass an Silber, das sie enthalten, ist sehr gering, höchstens 1 bis 2°/₀, aber meistens nicht mehr als einige Zehntelprozente.

Im zerstreuten Tageslicht werden sie allmählich indigoblau, indem nacheinander mehr oder weniger deutlich folgende Farben erhalten werden: Gelb, Rot, Rotviolett, Blauviolett, Indigoblau.

Die Geschwindigkeit, mit der das geschieht, und die Intensität der blauen Farbe, welche nach einiger Zeit erreicht wird, ist sehr verschieden.

Alle sind sie viel lichtempfindlicher als die farblosen Chlorsilberkristalle, welche aus reiner Ammoniaklösung im Dunkeln gebildet sind. Letztere werden nur sehr langsam violett und blau, und bei ihnen beschränkt sich die Färbung nur auf die Oberfläche, während sie im Innern ungeändert bleiben. Bei den gefärbten Kristallen aber geht die Farbveränderung durch den ganzen Kristall hindurch, und ist also am Ende auch das Innere indigoblau. Am meisten lichtempfindlich waren die rahmgelben Kristalle, welche beim ersten Anblick fast farblos erschienen. Bei einem vergleichenden Versuch mit Kristallen derselben Dimension und bei Belichtung in zerstreutem Tageslicht waren:

die rahmgelben dunkelblau nach 2 Minuten,
„ rosenroten „ „ 6 „

während die farblosen Kristalle von reinem Chlorsilber erst nach einer halben Stunde merklich blau gefärbt waren.

Die oben beschriebenen Lösungen enthalten alle noch etwas unverändertes Formaldehyd und die Substanzen, welche durch Oxydation oder durch Einwirkung von Ammoniak daraus gebildet sind. Es wäre also möglich, dass auch diese Stoffe vom Chlorsilber aufgenommen wurden, und dass die Farbe und die gesteigerte Lichtempfindlichkeit zum Teil auch diesen andern Stoffen zugeschrieben werden müsste. Es

---

Erhitzung werden sie zerlegt, indem Trimethylamin entweicht, und Chlorsilber zurückbleibt. Sie sind von kolloidem Silber gelb gefärbt, aber nicht lichtempfindlich.

war daher erwünscht, das Chlorsilber auch aus einer reinen Lösung von kolloidem Silber kristallisieren zu lassen.

Solche Lösungen wurden auf verschiedene Weise erhalten:

1. Eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat wurde mit Formaldehyd reduziert zu einer Lösung von kolloidem Silber, welche durch Dialysieren gereinigt wurde vom Überschuss Formaldehyd und Nitrat. Es wurde so eine gelbe, eine rote und eine blauviolette Lösung erhalten. Die gelben und roten Lösungen konnten mit einer verdünnten Chlorsilberammoniaklösung gemischt werden, ohne dass die Farbe sich änderte, oder Silber ausgefällt wurde. Aus diesen Lösungen kristallisierten rosa und rein rot gefärbte Kristalle, welche gerade wie die Kristalle aus formaldehydhaltiger Lösung viel lichtempfindlicher waren als das reine Chlorsilber.

Die blaue Lösung war wenig stabil. Beim Mischen mit der Chlorsilberammoniaklösung wurde das Silber sehr bald koaguliert, und kristallisierten farblose Kristalle, welche nicht lichtempfindlicher waren wie die von reinem Chlorsilber.

Auch bei den formaldehydhaltigen Lösungen wurde beobachtet, dass aus den violett oder graublau gefärbten Lösungen, die nicht stabil sind, ungefärbte oder nur sehr schwach blaue Kristalle sich bilden, die wenig lichtempfindlich sind.

2. In eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber wurde Kohlenoxyd geführt. Die Lösung wird bald gelb, gelbbraun und alsdann rotbraun. Hat man als Lösungsmittel konzentriertes Ammoniak verwendet, so fällt das Silber alsbald aus. In verdünnter Lösung, etwa 1- oder 2-normal, ist das kolloide Silber stabiler. Durch Zusatz eines Schutzkolloids, z. B. Wasserglas (ein Tropfen der konzentrierten Lösung in 25 ccm), erhält man sehr stabile Lösungen, die wochenlang unverändert blieben. Die Farbe dieser Lösungen war etwas rötlicher, blieb aber höchstens rotbraun. Versuche, um durch längeres Einleiten von Kohlenoxyd rein rote oder blauviolette Lösungen zu bereiten, hatten keinen Erfolg.

Aus Lösungen, in denen nur sehr wenig Kohlenoxyd eingeführt worden war (Farbe gelb), kristallisierten rosa oder orangegelbe Kristalle. aus Lösungen, welche weiter reduziert waren (Farbe braunrot), gelbe oder rote, bisweilen auch schwach violette Kristalle, deren Farbe, zumal bei Betrachtung mit blossem Auge und auffallendem Licht, deutlich blauviolett war. Auch hier war wieder die kolloide Lösung instabil und bald darauf alles Silber koaguliert.

3. Auch mit Wasserstoff und andern Reduktionsmitteln wie Hydrochinon, Hydrazinsulfat, Ammoniumsulfit, Gelatine, Tannine, Dextrine usw.

kann man in ammoniakalischer Lösung von Chlorsilber kolloides Silber erzeugen, das mit dem Überschuss Chlorsilber zu einem gefärbten Photohaloid auskristallisiert.

Einige dieser Reduktionsmittel, z. B. Hydrazinsulfat, arbeiten sehr schnell und können das Silber leicht zu einem grauschwarzen Pulver koagulieren. Man darf dann nur eine minimale Quantität dieses Reduktionsmittels zusetzen oder muss mit einer Spur Gelatine oder Kieselsäure das Silber schützen. Bei den meisten war aber das Schützkolloid entbehrlich.

4. Zum Schluss kann man auch durch Zusatz von etwas Kollargol (Argentum colloidale Credé) zur Chlorsilberlösung sehr schön gefärbtes Photohaloid bereiten.

Alle diese auf verschiedene Art bereiteten Kristalle gleichen vollkommen den mit Formaldehyd bereiteten. Sie sind lichtempfindlicher als reines Chlorsilber und ändern bei Belichtung ihre Farbe durch Rot und Rotviolett nach Blau.

Diese verschiedenen Bereitungsweisen des Photochlorids aus kolloidem Silber und Chlorsilber und die Ähnlichkeit ihrer Farben mit denen des kolloiden Silbers führen zu der Annahme, dass das Photochlorid Chlorsilber ist, das von fest gelöstem, kolloidem Silber, wie von einem Pigment gefärbt ist. Die Farbe dieses Pigments ändert sich bei Beleuchtung in der oben angegebenen Reihenfolge und ist am Ende immer indigoblau.

Diese Annahme wird bestätigt durch folgendes Experiment.

Bringt man das Photochlorid in konzentriertes Ammoniak, so löst sich das Chlorsilber, und bleibt Silber als schwarzes Pulver zurück, so dass nach dem Filtrieren eine farblose Lösung erhalten wird.

Setzt man der Ammoniaklösung aber etwas Gelatine zu, die als Schutzkolloid wirkt, so löst sich das Photochlorid ohne Rest auf, und erhält man eine von kolloidem Silber gefärbte Lösung. Kupferfarbiges Photochlorid gibt eine gelbe, rotes Photochlorid eine braungelbe und blaues Photochlorid eine rote Lösung[1]).

Auch mit verdünntem Ammoniak ohne Gelatine gelingt es bisweilen, das Silber kolloidal zu lösen.

Das Silber ist also in kolloider Form in dem Photochlorid enthalten.

Auch andere Stoffe als kolloides Silber können von dem kristalli-

---

[1]) Dieselbe Änderung der Farben wurde von Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1908, 266) beobachtet beim Peptisieren von blauviolettem Photobromid mit Kaliumbromidgelatine zu einer Photobromidemulsion.

sierten Chlorsilber aufgenommen werden, z. B. kolloides Gold und organische Farbstoffe.

Mischt man eine rote oder blauviolette Goldlösung, durch Reduktion von $AuCl_3$ mit CO erhalten, mit einer Chlorsilberammoniaklösung, der eine Spur Albumine oder Gelatine zugesetzt wurde, um der Koagulation des Goldes vorzubeugen, so entsteht eine rote oder blauviolette Goldlösung, aus der bei Verdampfung des Ammoniaks rosa, rote oder violette Kristalle entstehen[1]).

Dass Bromsilberemulsionen organische Farbstoffe aufzunehmen vermögen, war schon lange bekannt, und man benutzt diese Eigenschaft bei der Herstellung orthochromatischer Platten[2]).

Dass aber auch kristallisiertes Chlorsilber Farbstoffe absorbieren kann, geht aus folgendem Versuch hervor:

Je 10 ccm einer Lösung von $AgCl$ in 2-norm. NH_3 wurde etwas verdünnte Lösung folgender Farbstoffe zugesetzt, so dass die gemischten Lösungen etwa 10 Milligramm Farbstoff pro Liter enthielten:

1. Kongorot.
2. Erythrosine.
3. Kitongrün N (blaugrüne Lösung).
4. Kitonechtviolett (rotviolette Lösung).
5. Lackmus.

Im Dunkeln auskristallisiert wurden schön gebildete Kristalle erhalten, die durch Abwaschen mit Wasser von der anhaftenden Lösung befreit wurden.

Die Kristalle 1. waren stark rot gefärbt, aber undurchsichtig. Die Kristalle 2. waren sehr schön gebildet, vollkommen klar und homogen hell rotviolett. Von den letzten drei Farbstoffen waren die Kristalle nicht sichtbar gefärbt. Dass aber doch Farbstoff aufgenommen war, geht aus der Lichtempfindlichkeit hervor, die bei allen Kristallen grösser war als bei reinem Chlorsilber. In zerstreutem Tageslicht trat nach zwei Minuten deutliche Blaufärbung auf, die nach zehn Minuten auch bei durchfallendem Licht unter dem Mikroskop wahrnehmbar wurde. Am stärksten war die Färbung bei 5. (Lackmus), dann folgte 3. (Kitongrün) und dann 4. Bei reinem Chlorsilber war nach dieser Zeit auch mit blossem Auge und auffallendem Licht kaum einige Farbe zu spüren.

Nach langer Belichtung wurden die Kristalle aus Farbstofflösungen auch im Innern dunkelblau.

---

[1]) Auch amorphes Silberhaloid kann durch kolloides Gold gefärbt werden (Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, S. 216).

[2]) Eder, Photographie III, 152 (1903).

Auch andere Salze als Chlorsilber können von kolloidem Silber gefärbt werden, sei es auch nicht so stark wie Chlorsilber.

Die ersten Versuche mit einigen organischen Nichtelektrolyten wie Ureum, Saccharose, Rhamnose, welche die kolloide Silberlösung nicht koagulieren, hatten keinen Erfolg. Aus einer mit kolloidem Silber versetzten Lösung kristallisierten farblose Kristalle.

Alle diese Kristalle sind aber doppelbrechend und deshalb sehr verschieden vom regulären Chlorsilber. Es wurde nun versucht, andere reguläre Kristalle, wie von Natriumchlorid und Alaun, in einer kolloiden Silberlösung zu erzeugen.

Setzt man aber diese Elektrolyte zu einem reinen Silbersol, so wird das Silber sofort ausgefällt. Durch Zusatz von Gelatine kann man das Silber aber dermassen schützen, dass es nicht koaguliert wird, auch wenn die Lösung in bezug auf diese Salze gesättigt ist.

Es wurden nun zu einer gesättigten Lösung mit etwa 0·5% Gelatine einige ccm Kollargollösung gesetzt, wodurch eine sehr stabile, orangegelbe Lösung entstand. Bei langsamer Kristallisation kristallisierte das Salz in schönen grossen Kristallen, welche durch Abwaschen mit einer gesättigten Lösung ohne Kollargol und Gelatine gereinigt wurden.

Die $NaCl$-Kristalle waren farblos.

Kalium—Aluminium, Rubidium—Aluminium und Caesium—Aluminium—Alaun bildeten aber schöne Oktaeder, die rosa oder orangebraun gefärbt waren.

Hier war also sehr deutlich kolloides Silber aufgenommen.

Die Kristalle waren nicht lichtempfindlich. Auch wenn tagelang dem zerstreuten Sonnenlicht ausgesetzt, änderte sich ihre Farbe nicht.

Eine merkwürdige Eigenschaft der amorphen Photokolloide, speziell des amorphen Photochlorids, ist die Farbenempfindlichkeit. Schon von Seebeck im Jahre 1810 beobachtet, wurde sie später genauer untersucht von Poitevin[1]), Becquerel[2]), Wiener[3]), Baur[4]) u. a.

Es war erwünscht, zu untersuchen, ob auch das kristallisierte Photochlorid diese Eigenschaft besitzt.

Sowohl die indigoblauen Kristalle, durch Belichtung aus kupferfarbigem Photochlorid erhalten, wie gelbe und orange Kristalle wurden dann unter rotem Glas der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt.

[1]) Compt. rend. **61**, 1111 (1865).
[2]) Ann. Chim. Phys. 1848—1854.
[3]) Wied. Ann. **55**, 225 (1895).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 613 (1903).

Die Farbe änderte sich nur sehr langsam, aber nach einigen Tagen waren doch alle Präparate rotviolett geworden.

Auch das kristallisierte Photochlorid kann also durch Bestrahlung mit einer bestimmten Lichtart deren Farbe annehmen. Die Empfindlichkeit ist hier aber viel geringer wie beim amorphen Photochlorid.

Bei Bestrahlung unter gelbem oder grünem Glas war die Endfarbe blau. Dies negative Resultat ist dadurch zu deuten, dass das von diesen Gläsern durchgelassene Licht gar nicht monochromatisch ist. Indem nun das Photochlorid viel empfindlicher ist für die blauen Strahlen, wie für die roten und gelben, wird in dem Photochlorid, wenn das Glas auch nur sehr wenig blaue Strahlen durchlässt, das Blau vorherrschen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass weder bei niedrigen, noch bei höhern Temperaturen aus metallischem Silber und Chlorsilber stabile Zwischenverbindungen entstehen können.

2. Die Chlorsilberkristalle, welche bei Kristallisation in zerstreutem Tageslicht entstehen, sind homogen gefärbt, und zwar blau, wenn aus ammoniakalischer Lösung, rot, wenn aus salzsaurer Lösung und schwarzgrau, wenn aus Merkuronitratlösung entstanden.

3. Aus einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung, welche auch kolloides Silber enthält, kristallisieren im Dunkeln Kristalle, welche gelb, orange, braun, rot oder schwachlila gefärbt sind. Bei Belichtung ändert sich diese Farbe von Gelb durch Rot und Violett nach Blau. Die Kristalle haben genau die gleiche Form wie die des reinen Chlorsilbers.

Die kolloide Silberlösung konnte durch Reduktion sehr verschiedener Reduktionsmittel, mit oder ohne Schutzkolloid, aus einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung erhalten werden. Auf die allgemeinen Eigenschaften des gewonnenen Photochlorids hatte die Art des Reduktionsmittels keinen Einfluss.

4. Die kristallisierten Photohaloide sind lichtempfindlicher wie reines Chlorsilber und erreichen, indem die Färbung auch im Innern des Kristalls fortschreitet, eine mehr intensive blaue Endfarbe als reines Chlorsilber.

5. In konzentrierten Ammoniak- oder Natriumthiosulfatlösungen löst sich das Photochlorid zu einer farblosen Lösung von Chlorsilber, während das Übermass Silber als schwarzes Pulver zurückbleibt. Dieses Übermass war bei einigen sehr dunkelblau gefärbten Präparaten 0·5 bis 1%. In den meisten Kristallen wird es aber viel weniger sein und höchstens einige Zehntelprozente betragen.

In Ammoniak, dem etwas Gelatine zugesetzt wurde, löst sich das Photochlorid ohne Rest unter Bildung eines Silbersols, dessen Farbe verschieden ist, je nach der Farbe des Photochlorids, und zwar so, dass die blauen Kristalle eine rote Lösung und die roten Kristalle eine blaue bilden.

6. Auch kolloides Gold und einige organische Farbstoffe werden von dem Chlorsilber aufgenommen und bilden damit homogen gefärbte Kristalle, während auch andere Kristalle wie Kalium-, Rubidium und Caesiumalaun von kolloidem Silber gefärbt werden können.

7. Es folgt aus diesen Untersuchungen, dass das Photochlorid Chlorsilber ist, das von absorbiertem, kolloidem Silber gefärbt ist.

Delft, Anorganisch chem. Laboratorium der Technischen Hochschule. April 1911.

Das Prinzip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik.

Von

P. Ehrenfest.

(Eingegangen am 1. 5. 11.)

Inhalt:

Die folgenden Überlegungen[1]) sind aus dem Wunsch entsprungen, ein Kriterium dafür zu finden, wie man in jedem Einzelfall das Le Chatelier-Braun-Prinzip anwenden muss, um für den erwarteten Effekt das richtige und nicht das entgegengesetzte Vorzeichen zu bekommen[2]). Die so erhaltenen Resultate sind am Schluss der vorliegenden Arbeit zusammengestellt.

§ 1. **Die übliche Formulierung des Prinzips**[3]). Gewöhnlich schickt man der Formulierung des Prinzips als Illustration etwa folgendes Bei-

[1]) In russischer Sprache erschien der vorliegende Aufsatz im Herbst 1909: Journ. d. russ. physik. Ges. **41,** 347 (1909). Zur Zeit seiner Abfassung (Sommer 1909) war mir der kurz vorher erschienene Aufsatz von M. C. Raveau [Journ. de phys. **8,** 572 (1909)]: „Les lois du déplacement de l'équilibre et le principe de Le Chatelier" noch nicht bekannt. Dieser Aufsatz hat einige Berührungspunkte mit dem § 4 der vorliegenden Arbeit, aber auch nur mit ihm. — In der letzten Zeit sind über das Le Ch.-Br.-Pr. noch erschienen: F. Braun: „Über das sogenannte Le Ch.-Br.-Pr." Ann. d. Phys. [4] **32,** 1102 (1910). M. A. Leduc: „Application du principe de Lenz aux phénomènes qui accompagnent la charge des condensateurs. Compt. rend. **152,** 313 (1911). Alle diese Arbeiten führen nicht zur Erledigung der Frage.

[2]) Zur Beschäftigung mit dieser Frage wurde ich dadurch veranlasst, dass mich Herr V. R. Bursian (damals Student der Petersburger Universität) darauf aufmerksam machte, dass die Beispiele, die man gewöhnlich zum Beleg für das Le Ch.-Br.-Pr. anführt, einander widersprechendes Verhalten zeigen.

[3]) Le Chatelier, Compt. rend. **99,** 786 (1884); **104,** 679 (1887); F. Braun, Zeitschr. f. physik. Chemie **1,** 259 (1887); Wied. Ann. **33,** 337 (1888); W. Nernst,

spiel voraus: Ein gegebenes Quantum eines idealen Gases wird komprimiert:

I. isotherm (d. h. bei konstantem T), indem man den äussern Druck um δp steigert; dabei ergibt sich eine Volumänderung $\delta_I v$;

II. adiabatisch (d. h. „T wird sich selbst überlassen"), indem man den äussern Druck um δp steigert; dabei ergibt sich eine Volumänderung $\delta_{II} v$.

Die Absolutwerte der Änderung $\delta_I v$ und $\delta_{II} v$ genügen folgender Ungleichung:

$$|\,\delta_{II} v\,| < |\,\delta_I v\,|. \tag{1}$$

Somit zeigt der „unmittelbar beeinflusste" Parameter im zweiten Fall eine grössere Widerstandsfähigkeit der Drucksteigerung gegenüber als im ersten Fall: im zweiten Fall ist der andere Zustandsparameter (T) dem unmittelbar beeinflussten (v) gewissermassen „zu Hilfe gekommen".

Als Abstraktion aus einer Reihe konkreter Beispiele, die alle den Typus des eben beschriebenen Beispiels aufweisen, haben Le Chatelier und Braun das folgende allgemeine Prinzip aufgestellt: Es sei das stabile Gleichgewicht eines thermischen Systems durch beliebige Parameter $a, b, c \ldots$ bestimmt. Man nehme ferner an, dass keiner der Parameter ausser zweien — etwa ϱ und σ — sich ändern könne. Eine äussere Ursache (im Beispiel die Druckvermehrung δp) beeinflusse unmittelbar den Parameter ϱ (im Beispiel v). Der andere Parameter σ (im Beispiel T) wird in einem Fall festgehalten (Versuch I), im andern Fall ist er frei, „wird er sich selbst überlassen" (Versuch II).

Das Prinzip besagt dann: Im zweiten Fall ändert sich der konjugierte Parameter σ in solcher Richtung, dass dadurch die Änderung des unmittelbar beeinflussten Parameters ϱ — ihrem Absolutwert nach — kleiner ausfällt als in dem Falle, wo σ festgehalten wird.

$$|\,\delta_{II}\varrho\,| < |\,\delta_I \varrho\,| \tag{2}$$

($\delta_I \varrho$ bei konstantem σ, $\delta_{II}\varrho$ bei „sich selbst überlassenem" σ); durch die Beihilfe des Parameters σ „wächst also der Widerstand des Systems gegen eine äussere Beeinflussung".

In diesem Prinzip erkennt man natürlich eine deutliche Anlehnung an das Lenzsche Gesetz der Elektrodynamik[1]).

Theoret. Chemie 611 (1898); O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik **3**, Kap. VIII, § 11 (1905); B. Weinstein, Thermodyn. **1**, 29 (1901): „Prinzip der möglichsten Erhaltung des Zustands".

[1]) Le Chatelier beruft sich bei der Formulierung seines Prinzips darauf,

§ 2. **Nachweis der Unrichtigkeit der üblichen Formulierung an Hand von Beispielen.** Aus Gründen, welche wir erst weiter unten völlig klarlegen werden, sind sehr leicht Beispiele anzugeben, wo die Erscheinungen in striktem Gegensatz zum LeChatelier-Braun-Prinzip verlaufen. Wir wählen das einfachste Beispiel: Es sei gegeben ein elastisches rechtwinkliges Parallelepiped. Sein Zustand ist zu jedem Zeitpunkt durch folgende Parameter bestimmt: Temperatur T, Höhe x_1, Breite x_2, Dicke x_3. Es seien x_3 und T durchaus invariabel. Eine Kraft δk strebe x_1 zu vergrössern (x_1 ist also der unmittelbar beeinflusste Parameter ϱ des Systems).

Versuch I. Der Parameter x_2 — die Breite — wird konstant gehalten. Es sei $\delta_I x_1$ die durch δk bewirkte Höhenvergrösserung.

Versuch II. Der Parameter x_2 sei „sich selbst überlassen". In diesem Fall erzeugt δk die Verlängerung $\delta_{II} x_1$.

Das LeChatelier-Braun-Prinzip behauptet, dass:

$$|\delta_{II} x_1| < |\delta_I x_1|. \tag{3}$$

Tatsächlich ist gerade umgekehrt:

$$|\delta_{II} x_1| > |\delta_I x_1|. \tag{4}$$

Das ist aus den Elementen der Elastizitätstheorie bekannt[1]): Eine bestimmte Zugkraft erzeugt bei „sich selbst überlassener" Querdimension x_2 eine grössere Verlängerung des Prismas als bei festgehaltenem x_2. Wenn wir also die oben benutzte Terminologie auf den vorliegenden Fall anwenden, so müssen wir sagen: Der konjugierte Parameter x_2 verringert, indem er sich ändert, die „Widerstandsfähigkeit" des unmittelbar beeinflussten Parameters x_1 in direktem Widerspruch mit der Behauptung des Le Ch.-Br.-Prinzips.

Übrigens zeigt geradezu die Mehrzahl der von LeChatelier und Braun zum Beleg ihres Prinzips angeführten Beispiele die gleiche Eigenschaft: in derjenigen Form, in welcher sich das einzelne Beispiel unmittelbar darbietet, zeigt es ein dem Prinzip direkt zuwiderlaufen-

dass G. Lippmann eine analoge Idee im Spezialgebiet der elektrischen Erscheinungen entwickelt. G. Lippmann [Princ. de la conservation de l'électric. Ann. Chim. Phys. **24** (1881)] beruft sich seinerseits auf Lenz, Akad. d. Wiss. zu Petersburg 29. XI. 1833, abgedruckt in Pogg. Ann. **31**, 483 (1834). Vgl. die fast gleichzeitige Arbeit von Ritchie, ebenda S. 203. Der letztere erhielt für alle Fälle der Induktion gerade das falsche Vorzeichen; Lenz leitet sein Prinzip rein induktiv ab, Ritchie aber deduziert seine Aussagen aus einer Art verallgemeinerten „Prinzips der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung". (Ritchie hatte seinen Fehler nicht bemerkt, nur erst Poggendorff bemerkte ihn, als er die Arbeiten von Lenz und Ritchie hintereinander zum Abdruck brachte.)

[1]) Siehe z. B. Chwolson, Lehrb. d. Physik **1**, Abt. 6.

des Verhalten, und nur mittels einer passenden Formulierung lässt sich dann das Beispiel zur Übereinstimmung mit dem Prinzip bringen. Weshalb geradezu die Mehrzahl der Beispiele dieses Verhalten zeigt, wird weiterhin (Ende von § 5) verständlich werden[1].

§ 3. **Der von Braun gegebene Beweis des Prinzips.** Le Chatelier und auch Braun (in seinen ersten Arbeiten) haben das Prinzip formuliert und es in ihren experimentellen Untersuchungen mit sehr grossem Erfolg angewendet, ohne zu versuchen, dieses Prinzip aus tiefern Grundsätzen abzuleiten. Erst später versuchte Braun[2]) nachzuweisen, dass sein Prinzip eine unmittelbare Folge der Annahme ist, dass der betrachtete Gleichgewichtszustand ein stabiler ist.

Man darf vorweg erwarten, dass eine aufmerksame Analyse des Beweisgangs ein Licht darauf werfen muss, in welcher Art die in § 2 angeführten Beispiele mit dem Prinzip in Einklang gebracht werden können. Zur Vereinfachung der Überlegungen führt Braun vor allem folgende Fiktion ein: Im Versuch II soll sich der neue Gleichgewichtszustand nach der Einwirkung der äussern Ursache nicht sofort einstellen, sondern durch eine Reihe von zeitlich diskreten, wenn auch sehr rasch aufeinanderfolgenden Zwischenzuständen. Der unmittelbar beeinflusste Parameter ϱ ändert sich zunächst allein, d. h. bei kon-

---

[1]) Wir wollen hier noch zwei Beispiele für andere Typen der Anwendung beibringen: a) Die Dissociation des Joddampfs. Die Temperatur werde unbedingt konstant gehalten. Äusserer Einfluss: Erhöhung des äussern Drucks um δp. Unmittelbar angegriffener Parameter (ϱ): das Volumen v. Konjugierter Parameter (σ): Dissociationsgrad α. Das Le Ch.-Br.-Pr. behauptet hier also: α ändert sich in solcher Richtung, dass $|\delta v|$ kleiner ausfällt als dasjenige $|\delta v|$, welches eintreten würde, falls man (durch irgend eine fiktive Einrichtung) den Dissociationsgrad α unverändert halten könnte; denn nach dem Prinzip soll ja die induzierte Veränderung des konjugierten Parameters α die „Widerstandsfähigkeit" des direkt angegriffenen Parameters v erhöhen. Das Prinzip fordert also, dass der Joddampf auf eine Erhöhung des äussern Drucks mit einer Erhöhung der Dissociation reagiere (bei konstant gehaltenem T!). In Wirklichkeit tritt natürlich Verminderung der Dissociation ein (van 't Hoff 1885). — b) Das Verhalten eines Zweiphasensystems. Masseneinheit Wasser: x in flüssiger, $1 - x$ in dampfförmiger Phase. T unbedingt konstant gehalten. Äusserer Einfluss: Erhöhung des äussern Drucks um δp. $\varrho = v$, $\sigma = x$. Prinzip verlangt: x ändere sich so, dass $|\delta v|$ kleiner ausfällt als dasjenige $|\delta v|$, welches eintreten würde, falls man (durch irgend eine fiktive Einrichtung) x unverändert halten könnte, denn ..... Das Prinzip fordert also, dass das System auf eine Erhöhung des äussern Drucks (bei konstant gehaltener Temperatur T!) mit weiterer Verdampfung der Flüssigkeit reagiere. In Wirklichkeit tritt natürlich das Umgekehrte ein: Kondensation. — Weiteres Material für Beispiele siehe Chwolson, Lehrb. d. Physik **3**, 476—480.

[2]) Wied. Ann. **33**, 337 (1888).

stantem Parameter σ. Dies ergibt eine erste Anwendung von $\varrho : \delta_1 \varrho$. Dann erfolgt eine entsprechende erste Änderung des Parameters $\sigma : \delta_1 \sigma$. Diese Änderung bewirkt eine zweite Änderung von $\varrho : \delta_2 \varrho$, was eine zweite Veränderung vo $\sigma : \delta_2 \sigma$ nach sich zieht usw.

Der Kern des ganzen Beweises ist dann die Behauptung, dass $\delta_2 \varrho$ stets ein dem Vorzeichen $\delta_1 \varrho$ entgegengesetztes Vorzeichen hat. Hieran knüpft sich die Argumentation: Hätte $\delta_2 \varrho$ dasselbe Vorzeichen wie $\delta_1 \varrho$, so würde die ursprüngliche Änderung $\delta_1 \varrho$ zu dem höhern Wert $\delta_1 \varrho + \delta_2 \varrho$ anwachsen. Ferner würde dann $\delta_2 \varrho$ die Änderung $\delta_3 \varrho$ wieder vom gleichen Vorzeichen wie $\delta_1 \varrho$ und $\delta_2 \varrho$ hervorrufen; „auf solche Weise würden die Änderungen der Variabeln von selbst bis zu endlichen Werten anwachsen", dies aber widerspricht der Annahme eines stabilen Gleichgewichts.

Wenn wir diese Argumentation an dem Beispiel des elastischen Prismas nachprüfen, so sehen wir sofort, dass die aufeinanderfolgenden Änderungen des unmittelbar beeinflussten Parameters x_1 ohne Verletzung der Stabilität alle das gleiche Vorzeichen haben[1]). Der von Braun angegebene Beweis des Prinzips ist nicht stichhaltig.

§ 4. **Die Notwendigkeit einer präzisen Einschränkung in der Parameterwahl.** Wenn man zunächst auf rein induktivem Wege eine neue, widerspruchsfreie Formulierung des Prinzips sucht, so fühlt man bald den Mangel einer präzisen Angabe darüber, welche von den physikalischen Grössen bei der Anwendung des Prinzips als Zustandsparameter ϱ und σ herangezogen werden dürfen. Um diese Bemerkung zu erläutern, greifen wir auf dasjenige Beispiel zurück, von dem wir in § 1 ausgegangen sind.

Thermisches System: ein ideales Gas. Konjugierte Phänomene: Ausdehnung bei Erwärmung, Abkühlung bei Dehnung. Als mögliche Parameter ϱ und σ bieten sich zunächst vier physikalische Zustandsgrössen dar: Volumen v, Temperatur T, Druck p, Entropie S. — Andere Parameter in Betracht zu ziehen, ist für unsere Zwecke nicht erforderlich. In der folgenden Tabelle sind acht Kombinationen (ϱ, σ) zusammengestellt.

---

[1]) Man kann hier folgendermassen verfahren: Zunächst Verlängerung δx bei fixiertem x_2; x_1 möge dabei Zuwachs $\delta_1 x_1 = + \varepsilon$ erfahren. Dann fixieren wir x_1 und überlassen x_2 sich selbst; hierbei verkleinert sich x_2 ein wenig: $\delta_1 x_2 = - q \varepsilon$. Fixieren wir nun wieder x_2 und überlassen x_1 sich selbst, so verlängert sich x_1 weiter um $\delta_2 x_1 = + q^2 \varepsilon$ usw. Alle aufeinanderfolgenden Änderungen $\delta_h x_1$ haben einerlei Vorzeichen. Sie bilden aber eine konvergente geometrische Progression, und man erhält infolgedessen durchaus kein Anwachsen auf endliche Werte.

Tabelle 1.

(ϱ, σ)	(v,T)	(v,S)	(p,T)	(p,S)	(T,v)	(T,p)	(S,v)	(S,p)
Vorgegebene Änderung	δp	δp	δv	δv	δS	δS	δT	δT
Versuch I	$\delta T = o$	$\delta S = o$	$\delta T = o$	$\delta S = o$	$\delta v = o$	$\delta p = o$	$\delta v = o$	$\delta p = o$
Versuch II	$\delta S = o$	$\delta T = o$	$\delta S = o$	$\delta T = o$	$\delta p = o$	$\delta v = o$	$\delta p = o$	$\delta v = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{II} v\rvert < \lvert\delta_I v\rvert$	$\lvert\delta_{II} v\rvert > \lvert\delta_I v\rvert$	$\lvert\delta_{II} p\rvert > \lvert\delta_I p\rvert$	$\lvert\delta_{II} p\rvert < \lvert\delta_I p\rvert$	$\lvert\delta_{II} T\rvert < \lvert\delta_I T\rvert$	$\lvert\delta_{II} T\rvert > \lvert\delta_I T\rvert$	$\lvert\delta_{II} S\rvert > \lvert\delta_I S\rvert$	$\lvert\delta_{II} S\rvert < \lvert\delta_I S\rvert$

Anmerkungen: 1. Von der Richtigkeit der resultierenden Ungleichungen überzeugt man sich unmittelbar auf Grund der bekannten Eigenschaften idealer Gase.

2. „Gegebene Veränderung". Sobald feststeht, welche der Grössen als unmittelbar beeinflusster Parameter ϱ gelten soll, ist auch klar, von was für einer „Beeinflussung" die Rede ist. Wenn ϱ z. B. p ist, so besteht die unmittelbare Beeinflussung von p darin, dass dem Volumen v die Änderung δv vorschreiben; wenn $\varrho = T$ ist, so besteht die unmittelbare Beeinflussung von T in der Zufuhr einer Wärmemenge δQ, oder, was für alle reversibeln Änderungen (und nur solche betrachten wir hier) dasselbe ist, in der Zufuhr einer Entropiemenge δS usw.

3. „σ konstant halten", „σ sich selbst überlassen". Der erste Ausdruck bedeutet ersichtlich: $\delta\sigma = 0$. Haben wir uns also nur erst darüber verabredet, welche Zustandsgrösse als „mit veränderlichem Parameter σ" gelten soll, so ist offenbar schon festgestellt, was wir als Experiment I ansehen wollen. — Der Ausdruck „σ bleibe sich selber überlassen", ist seiner Natur nach schon weit weniger bestimmt. In einigen Fällen kann man sich allerdings auf denjenigen Sinn berufen, in dem er gewöhnlich gebraucht wird, z. B. T sich selbst überlassen = adiabatische Änderung: $\delta S = 0$; v sich selbst überlassen = isopiestische Änderung $\delta p = 0$. In andern Fällen (z. B. $\sigma = S$, $\sigma = p$) bleibt nichts anderes übrig, als nach Analogie mit den vorhergehenden Fällen zu verfahren: S sich selbst überlassen $= \delta T = 0$; p sich selbst überlassen $= \delta v = 0$. — Jedenfalls zeigt die Willkür dieser Interpretationen, wie unbestimmt dieser Ausdruck ist, der in der Formulierung des Le Ch.-Br.-Pr. eine so wesentliche Rolle spielt.

4. Wenn wir unter ϱ zweimal denselben Parameter verstehen, dabei aber als mitveränderlichen Parameter σ einmal T, das andere Mal S oder das eine Mal v, das andere Mal p wählen, so ergibt sich eine Vertauschung des physikalischen Sinns der Versuche I und II. Dieser

Umkehrung entspricht natürlich — wie Tabelle 1 zeigt, eine Umkehrung des Ungleichheitszeichens bei den Übergängen $(v, T) \rightarrow (v, S)$; $(p, T) \rightarrow (p, S)$; $(T, v) \rightarrow (T, p)$; $(S, v) \rightarrow (S, p)$.

5. Wenn wir unter σ zweimal denselben Parameter wählen, bezüglich ϱ aber von $\varrho = v$ zu $\varrho = p$ oder von $\varrho = T$ zu $\varrho = S$ übergehen, so werden wir jedesmal die formale Umkehrung des Ungleichheitszeichens konstatieren. Betreffs des physikalischen Sinns der erhaltenen Ungleichungen ist aber zu berücksichtigen:

a) die Ungleichungen:

$$| \delta_{II} v | < | \delta_I v | \quad \text{und:} \quad | \delta_{II} p | > | \delta_I p | \tag{5}$$

bedeuten physikalisch dasselbe; dass nämlich im Versuch II die „elastische Kapazität" — wenn man so sagen darf — kleiner ist als im Versuch I;

b) und auch die Ungleichungen:

$$| \delta_{II} T | < | \delta_I T | \quad \text{und:} \quad | \delta_{II} S | > | \delta_I S | \tag{6}$$

bedeuten physikalisch ein und dasselbe, nämlich dass im Versuch II die thermische Kapazität grösser ist als im Versuch I.

6. „Anwachsen des Widerstands." Die erste der Ungleichungen (5) weist dasselbe Ungleichheitszeichen auf wie die Ungleichung (α) in § 1, die zweite aber den entgegengesetzten. Dessenungeachtet ist man gezwungen, beide Ungleichungen in derselben Weise zu deuten, nämlich: dass das System im Versuch II einen grössern Widerstand zeigt als im Versuch I. Widrigenfalls hätte das Wort Widerstand überhaupt jeden physikalischen Sinn eingebüsst. Dann ist aber ersichtlich, dass die Ungleichung:

$$| \delta_{II} \varrho | < | \delta_I \varrho |,$$

die ja nach dem Le Ch.-Br.-Pr. stets gelten soll, physikalisch ein entgegengesetztes Verhalten des Systems verlangt, je nachdem, ob man $\varrho = v$ oder $\varrho = p$ gewählt hat. — Was vollends die Ungleichungen (6) betrifft, so ist hier schon ganz willkürlich, was man als gesteigerte oder verminderte Widerstandsfähigkeit ansehen will.

Rekapitulierend sieht man also: Geht man von einer Parameterwahl (ϱ, σ) zu einer andern über, so können sich umkehren:

1. der physikalische Sinn dessen, was man Versuch I und Versuch II nennen will;

2. die physikalische Deutung des resultierenden Ungleichheitszeichens im Sinne gesteigerter oder verminderter „Widerstandsfähigkeit" im Versuch II. Wenn also eine allgemein gültige Formulierung des Le Ch.-Br.-Pr. überhaupt möglich ist, so ist sie nicht anders möglich,

als bei wohlpräzisierter Wahl des Parametersystems. Da Braun seinem Beweis eine solche Einschränkung der Parameterwahl nicht vorangestellt hatte, so war ausgeschlossen, dass sein Beweis zum Ziel führen konnte.

§ 5. **Die übliche Wahl der Parameter und ihre Beziehung zum Le Ch.-Br.-Pr.** Als Zustandsparameter für das in § 2 betrachtete elastische Prisma bieten sich wegen bequemer Messbarkeit zunächst folgende Grössen dar: T, x_1, x_2, x_3. In energetischer Hinsicht besitzen die Grössen x_1, x_2, x_3 folgende Eigentümlichkeit: Wenn — bei beliebig variierendem T — alle Grössen x konstant bleiben, so erfolgt kein Arbeitsaustausch zwischen dem gegebenen System und der Aussenwelt.

Es seien y_1, y_2, y_3 die Kräfte, mit denen das elastische Prisma (bei einem bestimmten Kompressionszustand seine Dimensionen x_1, x_2, x_3 zu vergrössern strebt. Das Parametersystem: T, y_1, y_2, y_3 würde der erenergetischen Bedingung bereits nicht mehr entsprechen: Wenn T bei konstantem y_1, y_2, y_3 variiert, so ändern sich infolgedessen die Dimensionen x_1, x_2, x_3, und das Trinzip gibt also Arbeit ab. Man kann die Grössen y_1, y_2, y_3 auch definieren als Koeffizienten bei $\delta x_1, \delta x_2, \delta x_3$ im Ausdruck für die vom System abgegebene unendlich kleine Arbeit:

$$\delta A = y_1 \delta x_1 + y_2 \delta x_2 + y_3 \delta x_3 .$$

Erfahrungsgemäss (!) kann man für jedes thermische System zur Charakterisierung seiner Gleichgewichtszustände neben T noch n solche Zustandsparameter $x_1 \ldots x_n$ wählen, welche die erwähnte energetische Eigenschaft besitzen[1]). Im folgenden wenden wir die Bezeichnung $x_1, x_2 \ldots x_n$ ausschliesslich auf Parameter dieser Beschaffenheit an. Die unendlich kleine Arbeit, welche das System leistet, wenn es aus dem Zustand $T, x_1 \ldots x_n$ in den Zustand $T + dT$, $x_1 + dx_1 \ldots x_n + dx_n$ übergeht, wird also durch die Formel ausgedrückt:

$$\delta A = \Sigma y_h dx_h ,$$

welche kein Glied von der Gestalt ΘdT enthält. Die Grössen $y_1 \ldots y_n$ sind die Verallgemeinerung der Kräfte y_1, y_2, y_3 im Falle des elastischen Prismas (und des Drucks im Fall des Gases). Man darf wohl sagen, dass in allgemeinen thermodynamischen Untersuchungen gerade das Parametersystem $T, x_1 \ldots x_n$ am häufigsten benutzt wird, in jedem Fall aber als Ausgangssystem dient.

---

[1]) Helmholtz: Die Thermodynam.-chem.Vorgänge (1882) (Ostwalds Klassiker Nr. 124 oder Gesamm. Abh. III, S. 958) im „Nachträgl. Zusatz". — H. A. Lorentz (Ges. Abh.) Über den II. H. S. § 11.

In der nachstehenden Tabelle sind die resultierenden Ungleichungen zusammengestellt für die drei typischen Kombinationen (ϱ, σ), welche bei der eben besprochenen Parameterwahl möglich sind.

Tabelle 2.

(ϱ, σ)	(x_h, T)	(T, x_k)	(x_h, x_k)
Vorgegebene Änderung	δy_h	δS	δy_h
Versuch I	$\delta T = o$	$\delta x_k = o$	$\delta x_k = o$
Versuch II	$\delta S = o$	$\delta y_k = o$	$\delta y_k = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{II} x_h\rvert \leqq \lvert\delta_I x_h\rvert$	$\lvert\delta_{II} T\rvert \leqq \lvert\delta_I T\rvert$	$\lvert\delta_{II} x_h\rvert \geqq \lvert\delta_I x_h\rvert$

Bemerkungen: 1. Weiter unten werden wir zeigen, dass die angeführten Ungleichungen ganz allgemein bewiesen werden können. Im Augenblick kann man sich damit begnügen, sie an einzelnen Beispielen zu prüfen, z. B. am Falle eines elastischen Prismas.

2. Die dritte Ungleichung hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Ungleichung (α) in § 1. Wenn wir h und k alle Werte 1 bis n durchlaufen lassen, erhalten wir $n(n-1)$ verschiedene Fälle dieser Ungleichung.

3. Die erste und zweite Ungleichung stimmen ihrem Richtungssinn nach mit Ungleichung (α) in § 1 überein. Sie repräsentieren $2n$ Fälle.

4. Über die Deutung dieser verschiedenen Ungleichungen im Sinne „vergrösserten Widerstands" vergleiche man die Bemerkung 6 zu Tabelle 1.

Wir können also sagen, dass bei der geläufigsten Parameterwahl, nämlich der Wahl $T, x_1 \ldots x_n$, nur in $2n$ Fällen die Ungleichung (α) in § 1 erfüllt wird, während in $n(n-1)$ Fällen sich das entgegengesetzte Ungleichheitszeichen ergibt. Nur für $n = 1$ ist die Übereinstimmung stets vorhanden.

§ 6. **Das Parametersystem** $S, x_1 \ldots x_n$. Wenn wir uns die Bemerkungen zu Tabelle 1 und 2 vergegenwärtigen, so sind wir ohne weiteres imstande, uns solche Parametersysteme auszuwählen, dass schon alle resultierenden Ungleichungen ein und denselben Richtungssinn aufweisen. Zuerst wollen wir das Parametersystem $S, x_1, x_2 \ldots x_n$ betrachten. Die entsprechende Tabelle sieht so aus:

Tabelle 3.

(ϱ, σ)	(x_h, S)	(S, x_k)	(x_h, x_k)
Vorgegebene Änderung	δy_h	δT	δy_h
Versuch I	$\delta S = o$	$\delta x_k = o$	$\delta x_k = o$
Versuch II	$\delta T = o$	$\delta y_k = o$	$\delta y_k = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{\rm II} x_h\rvert \gtreqless \lvert\delta_{\rm I} x_h\rvert$	$\lvert\delta_{\rm II} S\rvert \gtreqless \lvert\delta_{\rm I} S\rvert$	$\lvert\delta_{\rm II} x_h\rvert \gtreqless \lvert\delta_{\rm I} x_h\rvert$

Bemerkungen: 1. Diese drei Typen von Ungleichungen repräsentieren zusammen $2n + n(n-1)$ Fälle. Sie alle haben den entgegengesetzten Richtungssinn wie Ungleichung (α) in § 1.

2. Wenn wir auf das Beispiel des elastischen Prismas zurückgreifen [$n = 3$, $2n + n(n-1) = 12$], so können wir den physikalischen Sinn der zwölf erhaltenen Ungleichungen folgendermassen formulieren: Bei Wahl des Parametersystems $S, x_1, x_2 \ldots x_n$ entspricht dem Versuch II in sämtlichen zwölf Fällen eine **grössere** thermische, bzw. elastische Kapazität als dem Versuch I.

§ 7. **Das Parametersystem** $T, y_1, y_2 \ldots y_n$. Die resultierende Ungleichung für diese Parameterwahl findet man in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4.

(ϱ, σ)	(y_h, T)	(T, y_k)	(y_h, y_k)
Vorgegebene Änderung	δx_h	δS	δx_h
Versuch I	$\delta T = o$	$\delta y_k = o$	$\delta y_k = o$
Versuch II	$\delta S = o$	$\delta x_k = o$	$\delta x_k = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{\rm II} y_h\rvert \gtreqless \lvert\delta_{\rm I} y_h\rvert$	$\lvert\delta_{\rm II} T\rvert \gtreqless \lvert\delta_{\rm I} T\rvert$	$\lvert\delta_{\rm II} y_h\rvert \gtreqless \lvert\delta_{\rm I} y_h\rvert$

Bemerkungen: 1. Alle Ungleichungen haben gerade so wie in Tabelle 3 alle das entgegengesetzte Zeichen wie Ungleichung (α) in § 1.

2. Wenn wir auf das Beispiel des elastischen Prismas zurückgreifen, so können wir den physikalischen Inhalt der resultierenden zwölf Ungleichungen so formulieren: Bei Wahl des Parametersystems $T, y_1 \ldots y_n$ entspricht dem Versuch II in allen zwölf Fällen eine **kleinere** thermische, bzw. elastische Kapazität als im Versuch I.

Der scheinbare Gegensatz zwischen diesem Resultat und dem Resultat von § 6 verschwindet, wenn man beachtet, dass beim Übergang von $S, x_1 \ldots x_n$ zu $T, y_1 \ldots y_n$ die Versuche I zu Versuchen II und die Versuche II zu Versuchen I werden.

§ 8. **Heranziehung des Begriffs Intensitäts- und Quantitätsparameter.** Die Resultate der letzten drei Paragraphen lassen sich leichter zusammenfassen mit Hilfe der Mach-Helm-Ostwaldschen Unterscheidung zwischen „Intensitäts"- und „Quantitäts"parameter[1]). Eine mich völlig befriedigende Definition dieser Begriffe habe ich weder in der Literatur finden können, noch auch selber zustande gebracht. Wir dürfen uns deshalb vielleicht darauf beschränken, in der üblichen Weise diese Begriffe durch Beispiele zu charakterisieren. Als Intensitätsparameter gelten Druck, elastische Kräfte (stress), die Kapillaritätskonstante, Potential eines Konduktors, elektromotorische Kraft eines Elements, osmotischer Druck. — Als entsprechende Quantitätsparameter gelten: Volumen, Deformation (strain), Oberfläche, Elektrizitätsmenge, zeitliches Integral des Stroms, Konzentration.

Soweit die Begriffe Intensitäts- und Quantitätsparameter durch diese Beispiele überhaupt definiert sind, kann man auch die in § 5 erwähnten Parameter $x_1 \ldots x_n$ und $y_1 \ldots y_n$ — die erstern zu den Quantitäts-, die letztern zu den Intensitätsparametern zählen. Ausserdem gehört natürlich T zu den Intensitäten, S zu den Quantitäten. Auf diese Weise lassen sich die drei bisher betrachteten Parametersysteme folgendermassen kennzeichnen:

$S, x_1 \ldots x_n$ reines Quantitätssystem,
$T, y_1 \ldots y_n$ reines Intensitätssystem,
$T, x_1 \ldots x_n$ gemischtes System.

Bei den beiden reinen Systemen hatten die resultierenden Ungleichungen immer einen und denselben Richtungssinn. Beim gemischten Parametersystem ergaben die Kombinationen (T, x_k) und (x_h, T) einen Richtungssinn und die Kombinationen (x_h, x_k) den entgegengesetzten.

§ 9. **Systematische Analyse des Le Chatelier-Braun-Prinzips auf Grund der thermodynamischen Reziprozitätssätze.** Während wir bis hierher induktiv verfuhren, wollen wir jetzt die gewonnenen Aussagen auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik beweisen und verallgemeinern. Unser Weg führt uns da zunächst zu den Reziprozitätssätzen der Thermodynamik[2]).

[1]) G. Helm, Energetik, Leipzig 1898, S. 266.
[2]) Siehe z. B. Enzykl. d. math. Wissensch. V. 3. Bryan, Thermodynamik.

Es sei:

$$\delta A = \sum_{1}^{n} y_h \delta x_h \tag{7}$$

die Arbeit, welche das thermische System bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung leistet und δQ die Wärmemenge, welche es dabei aufnimmt. Wenn U die Energie, S die Entropie des Systems ist, so ist:

$$\text{(I. Hauptsatz)} \quad \delta U = \delta Q - \delta A, \tag{8}$$

$$\text{(II. Hauptsatz)} \quad \delta Q = T \delta S. \tag{9}$$

Also aus (7), (8), (9):

$$\delta U = T \delta S - \sum_{1}^{n} y_h \delta x_h. \tag{10}$$

Die erwähnten Reziprozitätssätze werden aus der Forderung abgeleitet, dass δU ein vollständiges Differential sei:

$$\frac{\partial T}{\partial x_h} = -\frac{\partial y_h}{\partial S}; \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_k} = \frac{\partial y_k}{\partial x_h}. \tag{11}$$

Mit Rücksicht auf das Folgende fügen wir gleich die Ungleichungen:

$$\frac{\partial T}{\partial S} \geqq 0, \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_h} \geqq 0 \tag{12}$$

hinzu, die man erhält[1]), wenn man die Forderung stellt, dass das betrachtete Gleichgewicht nicht labil (also stabil oder wenigstens indifferent sei). Die Beziehungen (11), (12) bekommen ein viel übersichtlicheres Aussehen, wenn man setzt[2]):

$$x_0 = -S, \tag{13}$$

$$y_0 = +T. \tag{14}$$

Dann schreiben sich (10), (11), (12) folgendermassen:

$$\text{Parameter: } x_0, x_1 \ldots x_n \quad \begin{cases} \delta U = -\sum_{0}^{n} y_h \delta x_h, & \text{(A)} \\ \frac{\partial y_h}{\partial x_k} = \frac{\partial y_k}{\partial x_h}, & \text{(B)} \\ \frac{\partial y_h}{\partial x_h} \leqq 0. & \text{(C)} \end{cases}$$

---

[1]) Die erste Ungleichung besagt, dass die Temperatur jedenfalls nicht sinkt, wenn man bei konstant gehaltenem x'_s dem Körper Wärme zuführt. Die zweite Ungleichung besagt, dass die Kraft y, welche x zu vergrössern strebt, bei Vergrösserung des x abnimmt oder höchstens konstant bleibt.

[2]) Die allgemein akzeptierte Methode, die dem Körper zugeführte Wärme und abgenommene Arbeit als positiv zu rechnen, ist inkonsequent und erklärt sich historisch wohl nur aus dem maschinen-technischen Ursprung der Thermodynamik. Die Festsetzungen (13), (14) kompensieren diese Inkonsequenz und lassen zugleich hervortreten, dass die Entropie Quantität, die Temperatur Intensität ist.

Es ist dann leicht, zu andern Parametern überzugehen. Zunächst zu den Parametern: $y_0 (= T)$, $y_1 \dots y_n$:

$$\text{Parameter: } y_0, y_1 \dots y_n \left\{ \begin{aligned} & \delta\Big(U + \sum_0^n y_h x_h\Big) = \sum_0^n x_h \delta y_h, && \text{(A')[1]} \\ & \frac{\partial x_h}{\partial y_k} = \frac{\partial x_k}{\partial y_h}, && \text{(B')} \\ & \frac{\partial x_h}{\partial y_h} \leqq 0. && \text{(C')} \end{aligned} \right.$$

Wir wollen schliesslich auch noch den allgemeinsten Fall eines gemischten Systems betrachten: Den Fall, wo als Parameter irgend welche t der Grössen y und diejenigen $(n + 1 - t)$-Grössen x genommen werden, für welche die restierenden y'_s Koeffizienten im Ausdruck δA sind. Die erstern dieser Grössen wollen wir mit $\eta_1, \eta_2 \dots \eta_t$, die letztern mit $x_{t+1}, \dots x_{n+1}$ bezeichnen, wobei die Indices eine ganz andere Bedeutung haben mögen als in den früher betrachteten Fällen. Wir erhalten dann:

$$\text{Parameter: } \begin{matrix} \eta_1, \dots \eta_t \\ x_{t+1}, \dots x_{n+1} \end{matrix} \left\{ \begin{aligned} & \delta A = \sum \eta_r \delta \xi_r + \sum y_h \delta x_h, && \text{(4'')} \\ & \delta\Big(U + \sum \eta_r \xi_r\Big) = \sum \xi_r \delta \eta_r - \sum y_h \delta x_h, && \text{(A'')} \\ & \frac{\partial \xi_r}{\partial \eta_s} = \frac{\partial \xi_s}{\partial \eta_r}, \quad \frac{\partial \xi_r}{\partial x_h} = -\frac{\partial y_h}{\partial \eta_r}, \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_k} = \frac{\partial y_k}{\partial x_h}, && \text{(B'')} \\ & \frac{\partial \xi_r}{\partial \eta_r} \leqq 0; \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_h} \leqq 0, && \text{(C'')} \end{aligned} \right.$$

hierbei läuft r von 1 bis t, h von $t + 1$ bis $n + 1$.

Bemerkungen: 1. Je nach der Wahl der Parameter lösten als thermodynamisches Potential folgende Funktionen einander ab:

$$U, \quad U + \sum_0^n y_h x_h, \quad U + \sum_1^t \eta_r \xi_r.$$

Die Reziprozitätssätze (B), (B'), (B'') sind die hinreichenden und notwendigen Bedingungen für ihre Existenz.

2. Es ist beachtenswert, dass in der mittlern der Gleichungen (B'') die rechte und linke Seite entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen.

§ 10. **Fortsetzung**. Mit Hilfe der Bezeichnungsweise (13), (14) lässt sich die ganze Tabelle 3 auf ihre letzte Kolumne reduzieren, nur

[1]) Der Übergang von (A) zu (A') und weiter zu (A'') ist jene selbe (Legendresche) Berührungstransformation, durch welche man in der Mechanik von den Lagrangeschen zu den Hamiltonschen Gleichungen übergeht.

dass h von 0 bis $n+1$ laufen muss. Dabei gewinnen die resultierenden Ungleichungen der Tabelle 3 ein einheitliches Aussehen, nämlich:

$$|\delta_{\text{II}} x_h| \geq |\delta_{\text{I}} x_h|. \quad (h = 0, 1 \ldots n) \quad [x_h, x_k]$$

Ganz analog lassen sich die Ungleichungen der Tabelle 4 einheitlich darstellen in der Form:

$$|\delta_{\text{II}} y_h| \geq |\delta_{\text{I}} y_h|. \quad (h = 0, 1 \ldots n) \quad [y_h, y_k]$$

In dieser Formulierung wollen wir die in den Tabellen angegebenen Ungleichungen aus den Beziehungen (A), (B), bzw. (A'), (B') ableiten.

Parameter $x_0, x_1 \ldots x_n$.

Es sei zur Abkürzung gesetzt:

$$\frac{\partial y_h}{\partial x_k} = p_{hk}, \tag{15}$$

dann ist:

Für Versuch I: $\delta y_h = p_{hh}\, \delta_{\text{I}} x_h.$ (16)

Für Versuch II: $\begin{cases} \delta y_h = p_{hh}\, \delta_{\text{II}} x_h + p_{hk}\, \delta_{\text{II}} x_k, & (17) \\ 0 = p_{kh}\, \delta_{\text{II}} x_h + p_{kk}\, \delta_{\text{II}} x_k. & (18) \end{cases}$

Hierbei ist in (16) und (17) δy_h die „vorgegebene Änderung", und Gleichung (18) formuliert die Forderung, dass im Versuch II $\delta y_k = 0$ sein soll (d. h. x_k „sich selbst überlassen" sei).

Aus (16), (17), (18) erhalten wir durch Elimination von δy_h und $\delta_{\text{II}} x_k$ folgende Beziehungen zwischen $\delta_{\text{I}} x_h$ und $\delta_{\text{II}} x_h$:

$$\delta_{\text{II}} x_h \cdot (p_{hh} p_{kk} - p_{kh} p_{hk}) = p_{hh} p_{kk} \cdot \delta_{\text{I}} x_h. \tag{19}$$

Mit Benutzung von (B) und (C):

$$p_{hh} p_{kk} \geq 0, \tag{20}$$

$$p_{kh} p_{hk} = p_{hk}^2 = p_{kh}^2 \geq 0. \tag{21}$$

Es folgt daraus weiter, dass:

$$|p_{hh} p_{kk} - p_{kh} p_{kh}| \leq |p_{hh} p_{kk}|. \tag{22}$$

Wenn wir auf beiden Seiten der Gleichung (19) den Absolutwert nehmen, so folgt aus ihr, bei Berücksichtigung der Beziehung (22), die Gültigkeit der Ungleichung $[x_h, x_k]$.

Parameter $y_0, y_1 \ldots y_n$.

Ganz analog hat man hier bei Verwendung der Abkürzung:

$$\frac{\partial x_h}{\partial y_k} = q_{hk}. \tag{15'}$$

Für Versuch I: $\delta x_h = q_{hh}\,\delta_{\rm I} y_h.$ (16′)

Für Versuch II: $\begin{cases} \delta x_h = q_{hh}\,\delta_{\rm II} y_h + q_{hk}\,\delta_{\rm II} y_k, & (17') \\ 0 = q_{kh}\,\delta_{\rm II} y_h + q_{kk}\,\delta_{\rm II} y_k, & (18') \end{cases}$

$$\delta_{\rm II} y_h \cdot (q_{hh} q_{kk} - q_{kh} q_{hk}) = \delta_{\rm I} y_h \cdot q_{hh} q_{kk}. \quad (19')$$

Aus (A′), (B′):

$$q_{hh} q_{kk} \geqq 0, \quad (20')$$

$$q_{kh} q_{hk} = q_{hk}^2 = q_{kh}^2 \geqq 0, \quad (21')$$

und somit:

$$|q_{hh} q_{kk} - q_{hk} q_{kh}| \leqq |q_{hh} q_{kk}|. \quad (22')$$

Nehmen wir in Gleichung (19) Absolutwerte beider Seiten und berücksichiigen (22′), so bestätigen wir die Ungleichungen $[y_h, y_k]$.

Parameter $\eta_1 \ldots \eta_t, x_{t+1} \ldots x_{n+1}$.

Hier sind vier Kombinationen für (ϱ, σ) möglich: $[\eta_r, \eta_s]$, $[\eta_r, x_k]$, $[x_h, \eta_s]$, $[x_h, x_k]$. Indem wir hier genau ebenso verfahren wie in den beiden andern Fällen, gewinnen wir leicht aus (A″) und (B″) die gesuchten Ungleichungen. Nur kommt hier der Umstand in Betracht, dass in der mittlern der Ungleichungen (B″) die rechte und linke Seite entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Auf diese Weise gewinnt man für die vier typischen Fälle folgende Ungleichungen:

$$|\delta_{\rm II}\eta_r| \geqq |\delta_{\rm I}\eta_r|, \qquad [\eta_r, \eta_s],$$

$$|\delta_{\rm II}\eta_r| \leqq |\delta_{\rm I}\eta_r|, \qquad [\eta_r, x_k],$$

$$|\delta_{\rm II}x_h| \leqq |\delta_{\rm I}x_h|, \qquad [x_h, \eta_r],$$

$$|\delta_{\rm II}x_h| \geqq |\delta_{\rm I}x_h|, \qquad [x_h, x_k].$$

Die Ungleichungen, die zu einem der „gemischten" Typen (y, x), (x, y) gehören, haben das gleiche Zeichen wie die Ungleichung (α) in § 1.

Die Ungleichungen aber, die zu einem der „reinen" Typen (y, y), (x, x) gehören, haben ein der Ungleichung (α) in § 1 entgegengesetztes Zeichen.

Im Falle (y, y) und im Falle (x, y) zeigt der direkt angegriffene Parameter im Versuch II eine erhöhte Widerstandsfähigkeit in den Fällen (y, x), (x, x) eine verminderte Widerstandsfähigkeit (vgl. die Bemerkungen zu Tabelle 2).

§ 11. **Bemerkungen über die praktische Anwendung des Prinzips einerseits und seine Formulierung im Unterricht anderseits.** Den Resultaten, zu denen wir in den §§ 2—5 gelangt sind, scheint die wohl unbestrittene Tatsache zu widersprechen, dass das Le Chatelier-

Braun-Prinzip sich für die Untersuchung von Reziprozitätseffekten so ausserordentlich oft als guter Führer bewährt hat: da die Richtung der resultierenden Ungleichung von der zufälligen Wahl des (ϱ, σ)-Typus abhängt und schon im geläufigsten Parametersystem $(T, x_1 \dots x_n)$ beide Richtungen der Ungleichungen vorkommen, so müsste man doch erwarten, dass man bei praktischen Anwendungen des Prinzips häufig das unrichtige Vorzeichen erhält.

Eine aufmerksame Beobachtung gibt uns die Lösung dieses scheinbaren Paradoxons: In den Fällen praktischer Anwendung benutzt niemand das Prinzip in seiner abstrakten Form, sondern lässt sich von ihm nur zu einer bestimmten Art von Vergleichen leiten. Neue Fälle löst man nach Analogie mit alten und gut bekannten. Dabei stellt man instinktiv dem Typus (ϱ, σ) im neu zu untersuchenden Fall den analogen Typus (ϱ, σ) eines bereits bekannten Falles gegenüber, z. B. dem Typus (T, x) den gleichen Typus (T, x). Wegen des anschaulichen Gegensatzes der y und x vergreift man sich hier niemals. Auf diese Weise erhalten wir für die resultierende Ungleichung des neuen Falls unfehlbar den richtigen Richtungssinn und bemerken gar nicht, dass er beim Übergang von einem Typus (ϱ, σ) zu einem andern wechselt, d. h. dass im Versuch II sowohl der alte als der neue Fall einmal erhöhte „Widerstandsfähigkeit“, das andere Mal eine „Anpassungsfähigkeit“ zeigt, und dass also beide Arten des Verhaltens nicht so ohne weiteres unter eine gemeinsame abstrakte Formulierung zu bringen sind.

Ganz anders steht die Sache, wenn gerade die abstrakte Formulierung im Vordergrunde des Interesses steht, wie z. B. bei der theoretischen Behandlung des Prinzips in einem Lehrbuch oder in der Vorlesung: hier kommt gleich zum Vorschein, dass keine der bekannten Formulierungen des Prinzips so recht klappen will. Weder der Hinweis auf das Prinzip der Aktion und Reaktion (Nernst), noch auf die Plausibilität eines „Prinzips der möglichsten Erhaltung des Zustands“ (Weinstein) noch auf das in der Natur allgemein beobachtbare „Akkommodationsvermögen“ (Chwolson) führt zum Ziel.

Ist es aber überhaupt notwendig, sich um eine einwandfreie Formulierung dieses Prinzips zu bemühen? Jedenfalls lässt sie sich nur durch eine grosse Komplikation erreichen, indem man vor allem Intensitäts- und Quantitätsparameter trennt[1]). Wenn man sich aber schon

[1]) Man würde da vor allem konsequent nur (y, y)- oder (x, x)-Typen zulassen. Da aber x_0 (die negativ genommene Entropie) kaum als Zustandsparameter gewählt werden wird, sondern in der Regel $y_0 (= T)$, so würde sich dann schon empfehlen,

dazu entschliesst, so kann man lieber gleich die Reziprozitätssätze selber einführen[1]), die ja doch quantitativ das ausdrücken, was das Le Ch.-Br.-Pr. bestenfalls nur qualitativ beschreibt.

Vielleicht aber liegt die Bedeutung dieses Prinzips als Führer für experimentelle Untersuchungen reziproker Effekte und für die entsprechende Trainierung unserer Phantasie zum Teile wenigstens gerade in seiner dehnbaren Formulierung: so nötigt es uns, zum konkreten und deshalb fruchtbaren Vergleich jedes neuen Falls mit einem passend gewählten alten Fall unsere Zuflucht zu nehmen, was bei einer einwandsfreien Formulierung des Prinzips nicht geschehen würde. Der richtige Kern des Prinzips liegt darin, dass jeder neue (ϱ, σ)-Fall sich wirklich immer wie der alte (ϱ, σ)-Fall vom gleichen Typus verhalten muss. Das Le Chatelier-Braun-Prinzip ist eben lange keine schablonenmässig anzuwendende Regel, sondern lässt uns in jedem Fall noch eines zum Entdecken übrig: das richtige Zeichen der Ungleichung!

Anhang.

1. Die für die Thermodynamik so fundamentale Unterscheidung zwischen Intensitäts- und Quantitätsparametern y_h, bzw. x_h bedürfte einer axiomatischen Bearbeitung; etwa in der Art, wie sie kürzlich C. Caratheodory[2]) für andere Begriffsbildungen der Thermodynamik geliefert hat.

2. Die in § 9 und § 10 entwickelten Rechnungen lassen sich unmittelbar auf die Elektrodynamik quasistationärer Ströme über-

---

konsequent den (y, y)-Typus als (ϱ, σ) zugrunde zu legen. Man käme so zu folgender Formulierung: Es sei ein stabiles oder indifferentes Gleichgewicht eines thermischen Systems durch die Werte der $(n+1)$-Intensitätsparameter y_0 $(= T)$, $y_1 \cdots y_n$ festgelegt. Alle y mit Ausnahme von y_h und y_k mögen unbedingt konstant gehalten werden. Es werde der zur Intensität y_h gehörigen Quantität x_h eine bestimmte Änderung δx_h erteilt. y_h ist dann die direkt angegriffene Intensität. Die Intensität y_k werde dabei das eine Mal festgehalten (Experiment I: $\delta y_k = 0$), das andere Mal „sich selbst überlassen" (Experiment II: $\delta x_h = 0$) Das Prinzip besagt dann, dass ausnahmslos gilt:

$$|\delta_{II} y_h| \geq |\delta_I y_h|.$$

Physikalischer Sinn dieser Ungleichung: Erhöhte Widerstandsfähigkeit des $h$ten Freiheitsgrades im Experiment II. — Ich führe diese Formulierung nur an, um zu zeigen, wie kompliziert sie ausfällt.

[1]) Man beachte, eine wie einfache Gestalt sie bei Einführung der Bezeichnungsweise (13), (14) annehmen; vgl. (B) mit (11).

[2]) Math. Ann. **67**, 355—386 (1909). „Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik".

tragen. Hierbei tritt an die Stelle von u die elektromagnetische Energie; die Stromstärken i_h sind als Intensitäten y_h zu behandeln, während die Rolle der x_h von den entsprechenden „elektrokinetischen Momenten" s_h übernommen wird. Man gelangte so zu einer Analyse der Lenzschen Regel. — Ganz ebenso kann man zu den Reziprozitätssätzen übergehen, die Helmholtz für die zyklischen Systeme abgebildet hat[1]).

3. Alle diese Entwicklungen beruhen auf der Existenz entsprechender Potentialfunktionen. Nun scheint es aber auch Reziprozitätseffekte zu geben, die wesentlich an irreversible Prozesse geknüpft sind (vgl. einige Beispiele dazu in den C. R. Noten von Le Chatelier). Sie dürften schwerlich durch die Existenz von entsprechenden Potentialfunktionen bedingt sein. Ich möchte deshalb hervorheben, dass unsere Untersuchungsmethode nicht ohne weiteres imstande wäre, derartige Reziprozitätseffekte zu klassifizieren und zu begründen.

[1]) Helmholtz, „Die physikalische Bedeutung des Prinzips der kleinsten Wirkung", § 4 in ges. Abh. III, p. 231. Hertz, Mechanik, § 568 u. folg. (enthält einige Versehen). J. J. Thomson, Anwendung der Dynamik auf Physik u. Chemie, p. 98 u. folg.

Petersburg, den 8./21. April 1911.

Über das Kriterium der Bildung einer Verbindung durch Kondensation zweier Gase.

Antwort an F. E. C. Scheffer.

Von

E. Briner.

(Eingegangen am 8. 5. 11.)

Am Schlusse seiner letzten Abhandlung[1]) über „Heterogene Gleichgewichte bei dissociierenden Verbindungen" unternimmt Scheffer eine Kritik der von mir in verschiedenen Arbeiten[2]) entwickelten Gesichtspunkte über das Kriterium der Bildung einer Verbindung bei Kompression eines Gasgemisches.

Scheffer behauptet, dass meine Ansichten mit den Resultaten der Studien von van der Waals, Bakhuis Roozeboom, Stortenbeker, Smits, Leopold und den seinigen streitig sind, und er geht sogar so weit, anzudeuten, dass unsere Versuche mit unsern eigenen Schlussfolgerungen nicht übereinstimmen. Da, wie wir darlegen werden, diese Behauptungen auf einer durchaus falschen Auslegung unserer Arbeiten beruhen, so erachten wir für nötig, hier eine kurze Zusammenfassung unserer Ansichten zu geben nebst einer Richtigstellung der Tatsachen.

In unsern Untersuchungen über die Kompression von Gasgemischen haben wir unter anderm unsere Aufmerksamkeit auf die Merkmale gerichtet, welche die Bildung einer Verbindung charakterisieren. Solange man sich in Gegenwart eines homogenen Gasgemisches befindet, das heisst bei einem Druck, der kleiner ist als derjenige, welcher eine Kondensation veranlassen kann, so erkennt man die Bildung einer Verbindung, welche von einer Verminderung der Molekülzahl begleitet ist, an einer Kontraktion, also an einer anormalen Verminderung des Produktes $p.v.$ Aber bei der Kondensation können sich in der kondensierten Phase Verbindungen bilden, ohne dass sie sich, wenigstens in

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 169 (1911).

[2]) Journ. Chim. Phys. **4**, 267 u. 476 (1906); **6**, 641 (1908); diese letzte Abhandlung gemeinschaftlich mit Cardoso.

nennenswerten Mengen, in der gasförmigen Phase vorfinden. Dies ist der Fall für die Systeme:

$$NH_3—H_2S, \quad PH_3—HCl \quad \text{und} \quad CO_2—NH_3,$$

in welchen die gasförmige Phase kurz vor der Kondensation die Moleküle NH_4HS, PH_4Cl und $CO_2(NH_3)_2$ nicht in messbaren Mengen enthält, wie Isambert es für das System $NH_3—H_2S$ gezeigt hat, und wie ich selbst es für die beiden andern Systeme darlegte. In diesem Falle ist das Problem folgendes: Wenn die Kurve $P — x$ der Dampfspannungen des Systems in Funktion seiner Zusammensetzung gegeben ist, welches sind die Merkmale, die die Bildung einer Verbindung in der kondensierten Phase charakterisieren? Ist im besondern das Vorhandensein eines Minimums ein Beweis der Bildung einer Verbindung? Nein, denn man kann sich binäre Mischungen vorstellen, welche infolge der rein physikalischen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen Verflüssigungspunkte aufweisen, welche tiefer liegen, als diejenigen der einzelnen Bestandteile: Diese Minima sind, wie Gibbs und Konowalow gezeigt haben, indifferente Punkte, welche durch eine vollständige Verdampfung oder Kondensation des Systems ohne Druckänderung charakterisiert sind. So die Systeme $HCl—H_2O$, $HNO_3—H_2O$, Aceton—Chloroform usw. Übrigens liegt der Beweis, dass im chemischen Sinne keine Verbindung entstanden ist, darin, dass die Zusammensetzung des entsprechenden Systems beim indifferenten Punkte mit der Temperatur sich ändert.

Ist man unter diesen Bedingungen gehalten, immer als Anzeichen der Bildung einer Verbindung ein Minimum der Dampfspannung mit vollständiger Kondensation ohne Druckveränderung zu fordern, Minimum, welches ausserdem einer konstanten Zusammensetzung für alle Temperaturen entspricht?

A priori liegt kein Grund vor, die aus der Theorie der binären Mischungen gezogenen Schlussfolgerungen auf ein System anzuwenden, welches durch die Bildung einer Verbindung charakterisiert ist. So besitzt im übrigen das genügend als Verbindung identifizierte Phosphoniumchlorid eine Dampfspannung, welche zwischen denjenigen seiner Bestandteile liegt.

So wurden wir natürlicherweise dahin geführt, das Vorhandensein eines Minimums auf der Seite zu lassen und als praktisches Anzeichen der Bildung einer Verbindung nur die bei allen Temperaturen vollständige und sich ohne Druckänderung vollziehende Kondensation festzuhalten. Diese Kondensation wird natürlich meistens bei einem unter den Dampfspannungen der Bestandteile liegenden Druck stattfinden.

Wir wollen dabei erwähnen, dass dieses Kriterium sich nur auf die Verbindungen bezieht, welche in der gasförmigen Phase mehr oder weniger dissociiert sind, ohne es in beachtenswerter Weise in der kondensierten Phase zu sein.

Beim aufmerksamen Durchlesen unserer Arbeiten hätte sich Scheffer überzeugen können, dass wir nie eine Dissociation der kondensierten Phase betrachtet haben.

Obiges Kriterium haben wir benutzt, um die Bildung einer Verbindung zwischen $(CH_3)_2O$ und SO_2 zu charakterisieren; welche der Zusammensetzung $(CH_3)_2O . SO_2$ entspricht; diese Verbindung wurde übrigens im festen Zustande durch Baume[1]) wieder gefunden, welcher die Gefrierpunktskurve dieses Systems festgestellt hat. Scheffer ist durch dieses experimentelle Resultat nicht in Verlegenheit gesetzt, und er schreibt die Tatsache, dass die Kondensation des Systems $(CH_3)_2O—SO_2$ fast ohne Druckänderung und bei einem Druckminimum stattfindet, einem blossen Zufall zu. So wird Scheffer wohl ebenfalls einem Zufalle zuschreiben, dass die jenem Minimum entsprechende Zusammensetzung sich nicht mit der Temperatur ändert, wenn die Temperatur zwischen 56 und 108° variiert.

Was die kritischen Erscheinungen dieser Systeme anbelangt, Erscheinungen, denen Scheffer keine Bedeutung zulegt, so befinden wir uns für die kritischen Konstanten des PH_4Cl in guter Gesellschaft, da die von van 't Hoff und Tammann[2]) hierfür gefundenen Werte in befriedigender Weise mit den unserigen übereinstimmen.

Sehen wir nun zu, wie Scheffer unsere Betrachtungen auslegt. Er schreibt: „Das Kriterium der Bildung einer Verbindung hat nur Gültigkeit für Verbindungen, welche gar nicht dissociiert sind; bei einer merklichen Dissociation verschiebt sich das Minimum der $P—x$-Schnitte mit der Temperatur, und es ist also ein Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Systemen gar nicht möglich.“

Da aber das Kriterium sich auf eine in der kondensierten Phase praktisch genommen nicht dissociierte Verbindung bezieht, und da es nicht notwendigerweise die Existenz eines Minimums fordert, so fällt diese Kritik von selbst.

Im weitern legt uns Scheffer eine Erwartung in den Mund, welche wir nie ausgesprochen haben, er schreibt: „Sich stützend auf das obengenannte Kriterium, erwartet Briner, dass die $P—x$-Schnitte des Systems $PH_3—HCl$ bei der Konzentration des PH_4Cl ein Minimum

[1]) Compt. rend. **148**, 1322 (1908).

[2]) Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. S. 290.

aufweisen; seine Experimente, welche mit dieser Konklusion streitig sind, beweisen nur, dass die Dissociation hier ziemlich gross ist, und liefern eine Bestätigung für die Nichtgültigkeit des obengenannten Kriteriums für chemische Verbindungen."

Wenn der Leser sich die Mühe geben will, unsere Abhandlung zu vergleichen, so wird er finden, dass unser Gedanke völlig entstellt ist, und Scheffer uns das Gegenteil von dem sagen lässt, was wir geschrieben haben. In der Tat drückten wir uns folgendermassen aus: „Wenn man diese Bemerkung vernachlässigt, so sollte man für das System PH_3—HCl ein Druckminimum . . . usw. . . . erwarten"[1]).

Die Bemerkung, auf welche wir uns stützten, wurde von van der Waals ausgesprochen. Dieser Gelehrte weist ausdrücklich darauf hin, dass alle aus seiner Theorie der binären Mischungen gezogenen Schlussfolgerungen ungültig sind, sobald eine Änderung in der Molekülzahl eintritt infolge von Association, Dissociation oder chemischen Verbindungen[2]). Weit davon entfernt, uns mit den Anschauungen von van der Waals in Widerspruch zu setzen, waren wir im Gegenteil bemüht, sie in richtiger Weise anzuwenden.

Das Missverständnis betrifft also hauptsächlich die Dissociation der flüssigen Phase, welche wir — wir wiederholen — nicht haben ins Auge fassen wollen. Es ist in der Tat klar, dass z. B. im extremen Falle, wenn die Verbindung im flüssigen Zustande nahezu vollständig dissociiert ist, die Verflüssigung des Systems sich wie diejenige einer Mischung vollziehen würde. Deshalb ist das Gegenteil des ausgesprochenen Kriteriums nicht wahr, denn es ist sehr leicht möglich, dass mehr oder weniger dissociierte Verbindungen entstehen, und dass diese nicht von einer Kondensation ohne Druckänderung begleitet sind. Aber wenn eine solche Kondensation sich für die gleiche Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen vollzieht, so kann man, unserer Ansicht nach, die Bildung einer dieser Zusammmensetzung entsprechenden Verbindung als sicher annehmen.

Was die Systeme anbetrifft, welche als Bestandteile Ammoniak im grossen Überschuss enthalten, so müssen wir ebenfalls berichtigen, was Scheffer uns hierüber sagen lässt.

Bei den Systemen NH_3—H_2S haben wir hervorgehoben, dass die-

---

[1]) Französischer Text: En négligeant cette remarque on devrait s'attendre à un minimum de la tension de vapeur pour le système PH_3—HCl . . . etc.

[2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands. Leipzig 1899. II. Teil. S. 52.

jenigen mit einem Überschuss von Ammoniak sich anders verhalten als solche mit einem Überschuss von H_2S.

Ist diese Tatsache der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Bestandteile zuzuschreiben, oder tritt hier ein spezieller Einfluss des Ammoniaks auf?

Wenn man die Neigung des Ammoniaks, Reihen von Verbindungen mit wachsendem Gehalt von NH_3 zu bilden, in Betracht zieht, so erscheint uns eine solche mit Lösungserscheinungen verbundene Wirkung nicht ausgeschlossen. Aber da das Versuchsmaterial hierüber noch ungenügend ist, so haben wir darauf verzichtet, aus unsern Resultaten verfrühte Schlussfolgerungen zu ziehen. Wir haben übrigens nie die Absicht gehabt, wie Scheffer es vermuten lässt, eine vollständige Theorie der Ammoniakverbindungen aufzustellen, ebenso wenig wie wir daran dachten, die Dissociationstheorie zu zerstören. Im Gegenteil haben wir öfters in unsern Arbeiten diese Theorie benutzt, indem wir so oft wie möglich das Gesetz der Massenwirkung anwandten, welches diese Dissociationserscheinungen beherrscht und angerufen werden muss, sobald die chemische Affinität eine Rolle spielt.

Diese Richtigstellung wird dem unparteiischen Leser bewiesen haben, dass die Kritik von Scheffer unberechtigt ist. Da anderseits ein Streit, hervorgerufen durch irrtümliche und tendenzvolle Auslegung unseres Textes, ohne wissenschaftliches Interesse ist, so verzichten wir auf eine weitere diesbezügliche Diskussion.

Genf, Lab. Chim. phys. de l'Université.

Bücherschau.

L'état colloidal de l'amidon et sa constitution physicochimique par E. Fouard. V + 147 S. Laval, L. Barneoud & Cie, 1911.

Dies ist eine schön durchgeführte Arbeit über den kolloiden Zustand der Stärke, welche sowohl über diesen Stoff wie über den kolloiden Zustand mancherlei Neues bringt. Nach einer geschichtlichen und allgemeinen Einleitung schildert der Verfasser zunächst den kolloiden Zustand einer unter bestimmten Bedingungen bereiteten Stärkelösung, wobei dargelegt wird, dass der gewöhnliche Stärkekleister keine kolloide Lösung ist, wohl aber die Lösungen der sogenannten löslichen Stärke; die Stärke selbst ist in Wasser nicht merklich löslich im eigentlichen Sinne. Durch Filtration mittels einer Kollodiummembran gewinnt man eine wasserklare Flüssigkeit, welche der Verfasser eine vollkommene Lösung der Stärke nennt; sie ist auch kolloid, aber von sehr geringer Teilchengrösse. Beim Stehen in der Kälte nimmt die Grösse der Teilchen immer zu, bis sich Körnchen aussondern.

Ein weiteres Kapitel behandelt den Einfluss der Säuren und Basen auf die Stärke; es ergibt sich, dass erstere den Übergang in den Körnchenzustand beschleunigen, letztere ihn verzögern. Doch gehen sie nicht in chemische Verbindung mit der Stärke ein.

Ein letztes Kapitel behandelt den Einfluss der Salze und organischer Stoffe.

W. O.

Chemische Konstitutionsbeweise. Kritische Studien von A. Benrath. 79 S. Heidelberg, C. Winter, 1911. Preis M. 2.—.

Das Schriftchen ist eine Fortsetzung eines frühern Buches (Versuch einer Bewertung chemischer Theorien) desselben Verfassers, über welche seinerzeit berichtet worden ist. Es werden nacheinander behandelt; Definition der Begriffe Konstitution und chemische Formel; die empirische Formel; die rationelle Formel und die Strukturformel; Erweiterung des Systems in neuerer Zeit.

Es handelt sich hier um einen Vergleich zwischen dem, was nach der noch gegenwärtig meist gebräuchlichen Anschauung eine Formel sagen soll, und dem, was sie wirklich sagt, d. h. welche Tatsachen sie, und in welcher Weise sie sie darstellt. Hierzu werden die Unterschiede zwischen Hypothesen, Bildern oder Analogien und Protothesen nochmals eingeschärft, und die so geklärten Begriffe werden benutzt, um die gegenwärtigen Formulierungen, insbesondere in der organischen Chemie, aber auch in der neuen Entwicklung der anorganischen im Sinne einer konstitutiven Auffassung zu beleuchten. Hierbei kommt mancherlei Beachtenswertes zutage, so dass sich die Kenntnisnahme der Untersuchung wohl lohnt.

W. O.

Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. Dargestellt von Fr. Dannemann. Erster Band: Von den Anfängen bis zum Wiederaufleben der Wissenschaften. 373 S. Zweiter Band: Von Galilei bis

zur Mitte des 18. Jahrhunderts. 433 S. Leipzig, W. Engelmann, 1910 und 1911. Preis M. 9 und M. 10.

Die beiden Bände enthalten in fortlaufender Darstellung eine kurzgefasste und klare Darstellung der Hauptepochen der Naturwissenschaften innerhalb der im Titel angegebenen Zeit. Die sachkundige und pädagogische Geschicklichkeit des Verfassers sind aus frühern Mitteilungen wohlbekannt; so darf man das Erscheinen des Werkes mit warmer Freude begrüssen, da es ein weiteres Mittel darstellt, wissenschaftliches Denken unter dem heranwachsenden Geschlecht zu entwickeln und zu pflegen. *W. O.*

Chemische Konstitution und physiologische Wirkung von A. Spiegel. (Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge, XIV Heft 8—10.) 94 S. Stuttgart, F. Encke, 1909. Preis M. 3.—.

Durch die rapid angewachsene Industrie der künstlichen Medikamente hat dieses Gebiet eine durchaus ähnliche Entwicklung genommen, wie die Industrie und Wissenschaft von den künstlichen Farbstoffen. Es ist ein ungeheueres Material in kurzer Frist gesammelt worden, aus dem sich eine ganze Anzahl ungefährer und annähernder Beziehungen ergeben haben. Diese machen das Aufsuchen neuer Mittel zu einer einigermassen regelmässigen Arbeit, sind aber doch noch von so unbestimmter Beschaffenheit, dass die grössten Überraschungen nicht ausgeschlossen sind. Welchen Erfolg die systematische Verfolgung einer einmal gefundenen Indikation haben kann, ergibt sich aus der Auffindung des Salvarsans, des arsenhaltigen Mittels gegen Syphilis, das von Ehrlich mittels eines ganz systematischen Kesseltreibens durch den ganzen Wald der vorhandenen Konstitutionsmöglichkeiten erfolgreich zur Strecke gebracht worden ist.

Demnach ist denn auch die vorliegende sachkundige Zusammenstellung zu begrüssen. Gibt sie auch noch keine zusammenhängende Theorie des Gebietes, die ja wegen der ausserordentlichen Verwicklung des Begriffes der (starken) physiologischen Wirkung nicht anders sein kann, so zeigt sie doch andererseits, dass tatsächlich bereits gewisse kleinere Gebiete in ihren Hauptzügen erfasst worden sind. Und auch die Zurückführung der allgemeinen Erscheinung auf physikalisch-chemische Grundlagen zeigt sehr hoffnungsvolle Anfänge. *W. O.*

Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Grossindustrie. Ihre Prinzipien und ihre Ausführung von J. Billiter. 1. Band: Elektrometallurgie wässeriger Lösungen. VII + 284 S. Halle, a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 12.—.

Der Verfasser ist in der Lage, über viele der behandelten Methoden aus eigener Anschauung zu berichten, wie ihm denn auch persönliche Erfahrung auf dem schwierigen Gebiet der Übersetzung von Laboratoriumsmethoden in die technische Praxis zu Gebote steht. So darf man sich ihm wohl als Führer durch das behandelte, äusserst verwickelte und gleichzeitig einer unaufhörlichen Umwandlung und Erweiterung unterliegende Gebiet anvertrauen. Eine Nachprüfung ist ja für die meisten ausgeschlossen, zu denen auch der Berichterstatter gehört.

Der vorliegende erste Band, dem sich noch drei andere anschliessen sollen, bringt nach einer theoretischen Einleitung acht Kapitel, die sich auf Kupfer, Silber, Gold, Blei, Zink, die Entzinnung von Weissblech, Nickel und Diverses beziehen.

Die Darstellung ist sachlich und dabei lebendiger und anschaulicher, als sie sich sonst bei derartigen Werken zu finden pflegt. Somit wird das Buch nicht nur dem Erfinder und Praktiker gute Dienste leisten, sondern insbesondere auch dem Lehrer, dem es ein gutes und modernes Illustrationsmaterial für seinen Unterricht an die Hand gibt. *W. O.*

Kohle und Eisen von A. Binz, (Wissenschaft und Bildung, Nr. 69). 136 S. Leipzig, Quelle & Meyer, 1909. Preis M. 1.—.

Der Verfasser hat es recht gut verstanden, in den engen Rahmen dieser billigen Bändchen eine ganze Fülle sachlichen Wissens hineinzubringen, ohne dabei trocken und langweilig zu werden. Er behandelt zunächst Holzkohle sowie die fossilen Kohlearten, dann die Gewinnung und Entkohlung des Roheisens, das Leuchtgas, das Ammoniak und den Steinkohlenteer. Durch die Betonung des wirtschaftlichen Standpunktes wird der Inhalt auch für nichtchemische Kreise interessant gemacht. Beanstandungen hat der Berichterstatter nicht gefunden. *W. O.*

Verhalten der wichtigsten seltenen Erden zu Reagenzien. Zum Gebrauch im Laboratorium von J. V. Panayeff. 83 S. Halle, a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 3.60.

Die Reaktionen von Zirkonium, Thorium, Cerium, Praseodym, Neodym, Lanthan, Yttrium und Erbium gegen eine grosse Anzahl Reagenzien sind unmittelbar angegeben. Irgend welche allgemeinern Schlüsse sind nicht gezogen. *W. O.*

Einrichtung von Laboratorien und allgemeine Operationen von V. Samter, (Laboratoriumsbücher für die chemischen und verwandte Industrien, Bd. VIII). 65 S. Halle, a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 2.70.

Als Leser denkt sich der Verfasser den jungen Fabrikchemiker, der mit geringen Mitteln die Aufgaben seines Berufes zu lösen hat. Demgemäss beschreibt er in dem vorliegenden Heft nur eine beschränkte Zahl der vielfältigen Hilfsmittel der gegenwärtigen Laboratoriumspraxis. Stichproben haben einen sachgemässen Inhalt ergeben. *W. O.*

Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen von H. Landolt, (Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Nr. 1). VIII + 47 S. Halle a.S., W. Knapp, 1909. Preis M. 1.80.

Dies ist einigermassen die Summa der Arbeiten, welche die beiden letzten Dezennien des verehrten Altmeisters der physikalischen Chemie ausgefüllt haben, dessen Verlust wir vor einiger Zeit zu beklagen hatten. Man übersieht hier mit einem Male die unglaubliche Summe von Sorgfalt und Geduld, mit welcher die fundamentale Frage über die Gültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung des Gewichtes bei chemischen Umsetzungen, d. h. bei den stärksten Eingriffen in den Zustand der Stoffe, die wir kennen, bearbeitet worden ist. Die Leser der Zeitschrift sind ja durch den Autor selbst von Zeit zu Zeit über den Stand dieser Forschungen unterrichtet worden; immerhin gewährt es einen grossen geistigen Genuss, hier den ganzen Verlauf dieser Arbeit zusammengefasst vor sich zu sehen.

Eine Frage der Nomenklatur sei indessen bei dieser Gelegenheit zur Sprache gebracht. Durch die Wägungsversuche Landolts ist natürlich zunächst nicht mehr bewiesen, als das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes. Erst durch die Anwendung des Gesetzes von der Proportionalität zwischen Gewicht und Masse (das bei dieser Gelegenheit überhaupt nicht geprüft worden ist) kann man die auf das Gewicht bezüglichen Resultate auf die Masse übertragen. Somit hätte der Titel der Arbeit korrekt heissen müssen: Über die Erhaltung des Gewichtes usw.

Dass man vielfach den Ausdruck Masse in solchen Fällen vorgezogen hat, liegt vielleicht an der Erwägung, dass ja das Gewicht an sich nicht konstant ist, sondern mit der Meereshöhe und geographischen Breite des Ortes wechselt, an welchem die Gewichtsbestimmung ausgeführt wird. Hier braucht nur erinnert zu werden, dass diese Veränderlichkeit alle Gewichte in verhältnismässigem Betrage trifft, so dass eine irgendwo in Gleichgewicht gebrachte Wage überall im Gleichgewichte bleibt. Man muss also, wie ich das in meinen Lehrbüchern immer wieder betont habe, das absolute Gewicht, das mit der Intensität der Schwerkraft veränderlich ist, sorgfältig von dem relativen Gewicht, dem auf das Normalkilogramm bezogenen Gewicht, unterscheiden. Dieses letztere ist durchaus unabhängig von der Veränderlichkeit der Schwerkraft, ihm sind ferner die andern Kapazitätseigenschaften, wie Masse, chemische Wirkungsmenge, Volumen usw. in aller Strenge proportional, so dass es als das angemessene Mass aller dieser Grössen benutzt werden kann und benutzt wird. Man wird also auch von Landolts klassischen Versuchen sagen müssen, dass sie zunächst nichts als die Erhaltung des relativen Gewichtes bewiesen haben, und dass alle weiteren, hieraus gezogenen Schlüsse noch andere Naturgesetze zur Voraussetzung haben, deren Genauigkeit im allgemeinen weniger umfassend geprüft und bewiesen worden ist, als das Gesetz von der Erhaltung des relativen Gewichtes. *W. O.*

Achsenbilder flüssiger Kristalle von D. Vorländer und H. Hauswaldt. Mit 19 Tafeln. (Abhandl. der K. Leop. Carol. D. Akad. d. Naturforscher, XC No. 2). Halle, a. S., 1909.

Diese Publikation ist im wesentlichen ein Atlas sehr schön ausgeführter photographischer Aufnahmen der Achsenbilder im polarisierten Licht. Aus ihnen geht mit objektiver Sicherheit hervor, dass es sich um einachsige Gebilde handelt, die unter normalen Verhältnissen ihre Achsen senkrecht zu den Glasflächen richten, zwischen denen die Flüsigkeit ausgebreitet ist. Durch Bewegung kann man diese Achse knicken, wodurch besondere Bilder entstehen, die durch geeignet geschliffene, aufeinander gelegte Kalkspatplatten sich in aller Genauigkeit nachahmen lassen.

An diesen sachlichen Bericht schliesst sich ein persönlicher. A. Hauswaldt war einer der in Deutschland seltenen Liebhaber der Wissenschaft, die nicht nur eigene reiche Mittel aufwenden, um deren Bedürfnissen entgegenzukommen, sondern die mit persönlichster Arbeitsteilnahme selbst Hand anlegen. In seinem Laboratorium in Magdeburg sind die vorliegenden vorzüglichen Aufnahmen ausgeführt worden; leider hat ihn der Tod mitten in der Arbeit abgerufen. Hoffentlich findet sein Beispiel bald und häufig Nachfolge. *W. O.*

An Introduction to Physical Science by F. H. Getman. VIII + 257 S. New York, J. Wiley & sons 1909.

Aus der Erfahrung heraus, dass seine Chemieschüler viel zu wenig Physik wussten, hat der Verfasser eine Zusammenstellung der wichtigsten Lehren dieser Wissenschaft in besonderem Hinblick auf die Bedürfnisse der Chemiker vorgenommen. Insofern ist es ein richtiger pädagogischer Gedanke, dass wenn der Physikunterricht auf der Universität von vornherein zu breit angelegt ist, um dem Anfänger vollständig aufnehmbar zu sein, ein viel grösserer Unterrichtserfolg durch weitgehende Einschränkung des Stoffes erreicht werden kann. Dies ist ja beispielsweise die Ursache, weshalb gute physikalische und chemische Kenntnisse unter den Medizinern trotz der zweimal sechs Stunden, die jedem dieser Fächer zugebilligt zu sein pflegen, so beschämend selten sind: wenn der Unterricht auf die Hälfte oder ein Drittel der Zeit und des Umfanges beschränkt werden würde mit dem strikten Hinweise, dass Kenntnisse in solchem Umfange auch jedenfalls abverlangt werden, so würden die Studenten sehr viel weiter kommen. Dies ist nicht eine theoretische Behauptung, sondern ein experimentelles Ergebnis aus den eigenen Erfahrungen des Berichterstatters.

Diese Reduktion auf das strikt Notwendige scheint in dem vorliegenden Werkchen recht gut gelungen zu sein, wenn es auch nicht den Eindruck macht, als beruhe der Erfolg auf einer unbedingten und allgemeinen Herrschaft über den Stoff. So darf wohl angenommen werden, dass es sich an seinem Ort als durchaus nützlich erweisen wird. *W. O.*

Lord Kelvin: Vorlesungen über Molekulardynamik und die Theorie des Lichts. Deutsch herausgegeben von B. Weinstein. XVIII + 590 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1909. Preis geb. M. 18.—.

Diese Vorlesungen sind 1884 an der Universität Chicago vor einem ausgezeichneten Hörerkreise, zu dem Michelson und Morley gehörten, gehalten worden. Sie wurden damals auch nachgeschrieben, und der berühmte Verfasser beabsichtigte, sie nach dieser Niederschrift herauszugeben. Bei der Überarbeitung sind ihm aber so viele neue Gedanken gekommen, dass er die Herausgabe immer wieder verschob und die Arbeit immer weiter ausdehnte, bis sie endlich 1904 an das Licht kam. Er bemerkt einigermassen harmlos dazu: Der Abdruck dieses Werkes begann im August 1885 und schritt in unregelmässigen Zwischenräumen während der inzwischen verflossenen 19 Jahre fort in einer Weise, die zu meinem grössten Bedauern für die Druckerei äusserst unbequem gewesen sein muss."

Wir haben hier den typischen Romantiker vor uns, der William Thomson sein Lebtag immer gewesen ist. Die Gedankenfülle war immer zu reich, als dass sie sich in Gestalt eines abgerundeten Buches hätte bändigen lassen, und selbst die Niederschrift seines eigenen Vortrages, in welchem er sich durchaus nicht eng an irgend eine Systematik gehalten hatte, war nicht imstande, ihn zum Einhalten einer wenigstens äussern Grenze zu bestimmen.

Hierdurch haben wir denn allerdings auch ein Werk gewonnen, das deutlicher und lebendiger als irgend ein anderes, damit vergleichbares (deren es natürlich nicht viele gibt) uns den Verlauf der Gedankenarbeit eines ungewöhnlichen Forschers erkennen lässt. Wir sehen, wie hier ein Gedanke den andern auslöst, wie die Arbeit selbst einen Teil, und einen grossen, des ganzen Lebens bildet, und wie

die Lösung des Problems nicht nur als objektiver Vorgang, sondern als innerstes persönliches Erlebnis empfunden wird. So hat dieses Buch eine doppelte Bedeutung: seinem Inhalte wie seiner Form nach.

Es wird daher die Leser interessieren, wenigstens durch eine Inhaltsübersicht einen ersten Blick in dies ungewöhnliche Buch tun zu können. Es ist in 20 Vorlesungen und 10 Anhänge gegliedert, die folgende Dinge behandeln.

Schwierigkeiten in der Wellentheorie des Lichts. Einfluss der Substanz. Elastizitätskräfte, schwingende Systeme. Gleichungen der Elastizitätstheorie: schwingende Systeme, Wellen in isotropen Systemen; Schallwellen. Schwingungen von Molekelsystemen; Dispersion. Akustische Schwingungen, schwingende Molekelsysteme. Dispersion und Reflexion. Drillungswellen; Verbreitung aus Hin- und Herschwingung, Drillungswellen; Verlauf von Schwingungen: Absorption; Dispersionsformel. Energie der Wellen; Brechungsvermögen. Die Beziehung von Navier und Poisson; ebene Wellen in äolotropen Körpern. Drei Wellen. Die Formel von Sellmeyer und die Erfahrung; Lichtquellen. Schwingungsmodelle; Drillungswellen nach Green und Fresnel, Sellmeyers Brechungsformel für Natriumdampf. Schwingungsmodell; sphärische Wellen. Elastizitätskoeffizienten; Wellenverbreitung und Schwingungsrichtung; Theorie der Doppelbrechung. Äthereigenschaften, die Himmelskörper und ihre Bewegung. Molekeln und ihre Grösse, Zahl und Abstände; Theorie der Himmelskörper; das Himmelslicht. Reflexion und Polarisation des Lichts; Metallreflexion; Phasenänderung. Ausgleich zwischen Fresnels und Greens Theorie; äolotrope Trägheit. Chiralmolekeln und Wellentheorie; Chiralität in Kristallen; optische Rotation; elektrische Theorie der Brechung. — Anhänge: Über die Bewegung in einem unendlich ausgedehnten elastischen Festkörper, welche durch die Bewegung eines in seiner Substanz befindlichen Körpers verursacht wird, der auf den Äther allein mit Anziehung und Abstossung wirkt. Wolken über der mechanischen Theorie der Wärme und des Lichts im neunzehnten Jahrhundert. Über die durch zwei besondere Formen anfänglicher Verschiebung in einem unendlich langen materiellen System, für das die Geschwindigkeit periodischer Wellen von der Wellenlänge abhängt, hervorgerufene Störung. Über die Anhäufung schwerer Materie in irgend einem Teile des Universums. Aepinus' Theorie der Elektrizität, Atomtheorie der Elektrizität, Elektronen. Mechanische Erläuterungen der magnetischen und helikoidalen Rotationswirkungen durchsichtiger Körper auf polarisiertes Licht; Schmelzen von Eis. Hydrokinetische Lösungen und Beobachtungen; gewöhnliche und Kapillarwellen. Molekelanordnung in Kristallen. Über die Elastizität eines Kristalls nach der Molekulartheorie von Boscovich. Molekulare Mechanik eines Kristalls. Über veränderliche elektrische und magnetische Schirmwirkung. Elektrische Wellen und Schwingungen im submarinen Telegraphenkabel.

Die Übersetzung ist selbstverständlich durchaus treu und zuverlässig. Vielleicht entspricht das Temperament des Übersetzers gelegentlich zu wenig dem des Verfassers, der die Originalität des Ausdruckes, wenn auch nicht absichtlich suchte, so doch jedenfalls nicht für etwas ansah, was besser vermieden werden sollte; doch geht es wohl überhaupt nicht an, derartige ganz persönliche Eigentümlichkeiten in anderer Sprache wiedergeben zu wollen. Dass alle Rechnungen durchgesehen und die angetroffenen Druckfehler in den Formeln berichtigt worden sind, braucht gleichfalls kaum erwähnt zu werden. So werden wir mit Dankbarkeit uns dieser zuverlässigen Wiedergabe erfreuen; das Buch Lord Kelvins werden

wir als das letzte Vermächtnis eines der grössten und fruchtbarsten Geister des neunzehnten Jahrhunderts nicht nur verehren, sondern in angemessenen Portionen und Zwischenräumen auf uns wirken lassen. Denn von einem gewöhnlichen Sterblichen kann es allerdings nur in kleinen Stücken genossen (ich sage absichtlich nicht verdaut) werden. *W. O.*

Dynamik der Oberflächen. Eine Einführung in biologische Oberflächenstudien von L. Michaelis. 88 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1909. Preis M. 4.—.

Vermöge seiner Zusammensetzung aus sehr kleinen, verschiedenen Teilchen ist jeder Organismus der Sitz einer nicht unbeträchtlichen Oberflächenenergie, die zweifellos eine bedeutende Rolle für das Zustandekommen der biologischen Erscheinungen spielt. Von diesem Gesichtspunkte aus gibt der Verfasser eine allgemein verständliche kurze Darstellung der Theorie der Grenzflächen, zunächst der mechanischen Oberflächenenergie, sodann der Oberfläche als Sitz elektrischer Kräfte. Ein Anhang behandelt die Kinetik der Oberflächenreaktionen.

Die Darstellung ist sachgemäss und einfach genug, um denen, für die sie bestimmt ist, die besten Dienste zu leisten. *W. O.*

Die Härte der festen Körper und ihre physikalisch-chemische Bedeutung von V. Pöschl. 85 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1909. Preis M. 2.50.

Die Kritik der bisherigen Methoden der Härtemessung, mit welcher der Verfasser seine Arbeit beginnt, erscheint durchaus berechtigt. Seine Verbesserung besteht darin, dass er mittels einer belasteten Diamantspitze einen Ritz erzeugt und dessen Breite mikroskopisch misst. Die Härte betrachtet er als durch die Beschaffenheit der äussersten Oberfläche bestimmt, und daher legt er Gewicht darauf, dass die Ritzung so klein bleibt, als sie nur sein kann, ohne ausserhalb der Messbarkeit zu liegen.

Von den Ergebnissen ist das Bemerkenswerteste, dass er keine Verschiedenheiten der Härte innerhalb einer Kristallfläche je nach der Richtung findet. Wohl sind Unterschiede geringen Betrages vorhanden, sie liegen aber daran, dass neben der Aushebung der Furche noch ein Teil der angesetzten Energie zur Erzeugung von Spaltrissen verbraucht wird, und dieser Anteil ist je nach der Richtung verschieden.

Die stöchiometrischen Ausblicke, die im zweiten Teil angegeben werden, sind zunächst nur erste Ansätze, deren Ausarbeitung und Vertiefung man abwarten muss. *W. O.*

Analyse des métaux par électrolyse. Métaux industriels, alliages, minerais, produits d'usines. Deuxième édition, entièrement refondue et augmentée. 256 S. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1909. Fr. 9.50.

Die erste Auflage dieses brauchbaren Werkes ist seinerzeit (**58**, 762) angezeigt und in günstigem Sinne beurteilt worden. In der vorliegenden zweiten haben die Autoren sich bemüht, die inzwischen gemachten Fortschritte in die Darstellung hineinzuarbeiten, und haben ihr Buch dadurch auf den Stand der gegenwärtigen Kenntnis gebracht. Die Anwendung schnell bewegter Elektroden scheint allerdings bei den Verfassern nicht die Beachtung gefunden zu haben, die sie zweifellos verdient. *W. O.*

Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen.

Von

A. Benrath und J. Wainoff.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 11.)

Vor einiger Zeit[1]) hat der eine von uns gezeigt, dass sich die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit K kristallisierter Salze von der Temperatur t durch die allgemeine Gleichung:

$$\log K = a + bt$$

darstellen lässt, in welcher a und b Konstanten sind, dass ferner die Leitfähigkeit von Salzen beim Schmelzpunkte einen gewaltigen Diskontinuitätssprung aufweist, und dass schliesslich die Leitfähigkeit von Mischkristallen grösser ist als die aus dem Leitvermögen der Komponenten berechnete.

Diese Untersuchungen wurden mit einer Anzahl anderer Salzpaare fortgesetzt. Es handelte sich hauptsächlich darum, festzustellen, in welcher Weise die Leitfähigkeit von Salzgemischen bei konstanter Temperatur abhängig ist von der Konzentration der Komponenten, und welchen Einfluss die Bildung von Mischkristallen dabei ausübt. Es wurden nur solche Salzpaare gewählt, deren Zustandsdiagramm genau studiert war. Die Versuchsanordnung ist in der ersten Abhandlung beschrieben. Für Temperaturen über 450° wurde ein elektrischer Widerstandsofen von Heraeus benutzt, dessen Temperatur sich mit Hilfe geeigneter Vorschaltwiderstände bequem regulieren lässt.

Chlorkalium und Chlorsilber.

Das Zustandsdiagramm des Salzpaares Chlorkalium-Chlorsilber (Fig. 1) ist von Zemczuzny[2]) entworfen worden. Die thermischen Untersuchungen haben ergeben, dass sich die reinen Salze aus der Schmelze ausscheiden, dass also weder Verbindungen, noch Mischkristalle gebildet werden.

---

[1]) Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 693 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 267 (1907).

Die zur Verwendung kommenden Salze wurden sorgfältig gereinigt. Das Chlorkalium wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert, getrocknet und, um die letzten Spuren der anhaftenden Feuchtigkeit zu entfernen, im Porzellantiegel geschmolzen. Das Chlorsilber wurde aus einer Silbernitratlösung durch Salzsäure gefällt, zunächst im Trockenschrank bei etwa 100° und darauf im Verbrennungsrohr bei ca. 300° im Chlorstrom getrocknet. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Chlor durch etwa zweistündiges Durchleiten von trockener Kohlensäure verdrängt. Die ganze Operation wurde bei rotem Licht ausgeführt. Die abgewogenen Gemische wurden zunächst in schwer schmelzbaren Reagenzgläsern zusammengeschmolzen, dann gepulvert und in einem Stahlzylinder von etwa 12 mm Durchmesser zu Pastillen von 0·5 bis 1 cm Länge zusammengepresst. Es zeigte sich, dass 100 Atm. vollständig ausreichten, um den Pastillen die nötige Haltbarkeit zu geben. Die Leitfähigkeit wurde in der früher angegebenen Weise bestimmt.

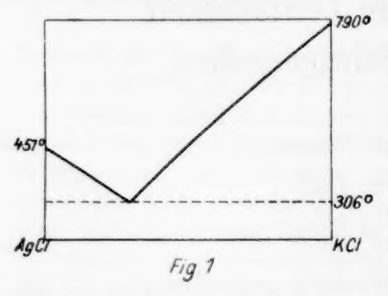


Fig. 1

Die Fehler der Methode sind recht bedeutend. Die für dieselbe Temperatur bei verschiedenen Versuchsreihen bestimmten Werte weichen bis ± 20° voneinander ab.

Dieser Mangel an Genauigkeit liegt daran, dass es bisher trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, einen wirklich brauchbaren Kontakt zwischen Elektroden und Pastille herzustellen, der trotz aller Deformationen, welche die Pastille bei den wechselnden Temperaturen erleidet unverändert blieb.

Tabelle 1 gibt die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit K des Chlorkaliums von der Temperatur t.

Tabelle 1.

	$K\,10^6$			$K\,10^6$	
t^0	gef.	ber.	t^0	gef.	ber.
640	5·0	5·0	720	36·9	36·9
650	6·5	6·5	730	43·7	47·3
660	8·4	8·3	740	59·6	60·7
670	12·0	10·6	750	77·8	77·8
680	13·4	13·6	760	91·9	99·8
690	18·6	17·5	770	133·8	128·0
700	20·9	22·4	780	199·2	164·0
710	28·8	28·8	790	1908000 (flüss.)	209·0 (krist.)

Die berechneten Werte für K ergeben sich aus der Gleichung:

$$\log K = a + bt.$$

Die Werte $a = -6{\cdot}209$ und $b = 0{\cdot}0108$ erhält man, wenn man in die Gleichung nacheinander:

$$t = 720, \quad K = 36{\cdot}9$$

und:

$$t = 750, \quad K = 77{\cdot}8$$

einsetzt. Bis zu hohen Temperaturen stimmen die gefundenen mit den berechneten Werten gut überein.

Vergleicht man den für den Schmelzpunkt (790°) extrapolierten Wert des kristallisierten Salzes mit dem von Poincaré[1]) für flüssiges Chlorkalium bei derselben Temperatur gefundenen, so erkennt man, dass die Leitfähigkeit beim Schmelzen nahezu 10000 mal grösser wird.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Chlorsilbers von der Temperatur ergibt sich aus folgender Zusammenstellung.

Tabelle 2.

	$K\ 10^6$			$K\ 10^6$	
t^0	gef.	ber.	t^0	gef.	ber.
170	5·4	19·0	320	2467	2520
480	9·5	27·0	330	3247	3485
190	17·5	37·0	340	4386	4815
200	29·3	51·0	350	5905	6667
210	45·0	71·0	360	8427	9220
220	75·0	98·0	370	11029	12750
230	121·0	136·0	380	18750	17640
240	172·0	189·0	390	25861	24390
250	271·0	261·0	400	33750	33750
260	382·0	360·0	410	39473	46630
270	539·0	498·0	420	50370	64500
280	731·0	689·0	430	65200	89190
290	1026	953·0	440	82600	123300
300	1318	1318	450	400000	170500
310	1794	1823			

Die Werte $a = -1{\cdot}10408$ und $b = 0{\cdot}01408$ erhält man mit Hilfe der Paare:

$$t = 400^0, \quad K = 33750,$$

$$t = 300^0, \quad K = \ 1318.$$

Aus der oben stehenden Zusammenstellung der für K gefundenen und berechneten Werte ersieht man, dass hier die Gleichung nur in beschränkten Temperaturintervallen erfüllt ist. Für Temperaturen bis

[1]) Compt. rend. **109**, 174 (1889).

ca. 220° sind die für K berechneten Werte viel höher als die gefundenen. Berechnet man umgekehrt a und b für niedrigere Temperaturen, so stimmt die Formel für höhere Werte nicht mehr.

Vielleicht lassen sich solche Abweichungen teilweise darauf zurückführen, dass das Chlorsilber gegen mancherlei Einflüsse sehr empfindlich ist. Es dürfte schwer fallen, das Chlorsilber von der Formel $AgCl$ wirklich rein darzustellen und vor allen Dingen auch rein zu erhalten, wollte man nicht bei vollständigem Lichtabschluss arbeiten, was bei solchen Untersuchungen schwierig ist.

Le Blanc und Kerschbaum[1]) führen das anormale Verhalten des Chlorsilbers auf dünne Silberfäden zurück, die neben der elektrolytischen eine metallische Leitung hervorbringen.

Tabelle 3 gibt die Leitfähigkeit von Gemischen der Salze Chlorkalium und Chlorsilber bei Temperaturen zwischen 210 und 306°, dem eutektischen Punkte.

Tabelle 3.

Die Prozentzahlen bedeuten Gewichtsprozente.

% $AgCl$	—	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t^0	$K.10^6$										
210	—	0·5	1·5	3·0	8·0	13·0	18·0	31·0	35·0	41·0	—
220	—	0·8	2·6	5·8	11·3	20·0	25·0	50·0	52·4	67·0	—
230	—	1·1	3·9	8·5	17·0	28·8	37·0	70·0	75·0	100·0	—
240	—	**1·5**	**5·8**	**13·0**	**25·3**	**42·0**	**53·0**	**97·0**	**112·0**	**154·0**	172·0
250	—	**2·0**	**9·1**	**19·0**	**36·8**	**60·5**	**76·0**	**137·0**	**163·0**	**227·0**	271·0
260	—	**3·3**	**13·6**	**28·3**	**54·4**	**83·0**	**104·0**	**202·0**	**229·0**	**335·0**	382·0
270	—	5·5	20·1	40·9	76·6	118·0	153·0	287·0	325·0	486·0	—
280	—	9·1	30·9	61·0	110·1	168·0	242·0	428·0	476·0	698·0	—
290	—	15·2	46·4	90·4	159·3	244·0	366·0	598·0	650·0	1036	—
300	—	32·5	81·0	143·3	246·5	360·0	610·0	800·0	990·0	1440	—
306	—	2513	66666	500000	47500	75000	110000	200000	200000	100000	—

Der Diskontinuitätssprung beim eutektischen Punkt ist deutlich zu erkennen.

Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Konzentration der beiden Salze auf die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur ausübt, wurden die in der Tabelle fettgedruckten Zahlenreihen herausgegriffen. Da bei den in Frage kommenden Temperaturen Chlorkalium gar nicht leitet, so kann man vermuten, dass die Zunahme der Leitfähigkeit auf Kosten des Chlorsilbers zu setzen ist. Man erkennt leicht, dass die Zunahme der Leitfähigkeit proportional dem Quadrat der prozentualen Zunahme des Chlorsilbers verläuft. In Tabelle 4 bedeutet p den Prozentgehalt an Chlorsilber, λ die diesem entsprechende Leitfähigkeit.

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 242, 680 (1910).

Tabelle 4.

	240°		250°		260°	
$p^2 . 10^{-2}$	λ	$\lambda/p^2 . 10^{-2}$	λ	$\lambda/p^2 . 10^{-2}$	λ	$\lambda/p^2 . 10^{-2}$
1	1·5	1·50	2·0	2·0	3·3	3·30
4	5·8	1·45	9·1	2·28	13·6	3·40
9	13·0	1·45	19·0	2·11	28·3	3·14
16	25·3	1·58	36·8	2·30	54·4	3·40
25	42·0	1·68	60·5	2·42	83·0	3·32
36	53·0	1·47	76·0	2·37	104·0	2·98
49	97·0	1·99	137·0	2·79	202·0	4·12
64	112·0	1·75	163·0	2·54	229·0	3·58
81	154·0	1·91	227·0	2·80	335·0	4·13
100	172·0	1·72	271·0	2·71	382·0	3·82

Diese auf den ersten Blick befremdende Tatsache erklärt sich so, dass bei der Ersetzung einer bestimmten Gewichtsmenge Chlorkalium durch eine ebenso grosse Menge Chlorsilber die Leitfähigkeit einerseits durch die Vermehrung der Anzahl leitender Chlorsilbermoleküle, anderseits durch die Verringerung des Volumens des Gemisches erhöht wird, und dass diese beiden Faktoren im vorliegenden Falle einander nahezu gleich sind.

Schaltet man also die durch die Volumänderung verursachte Leitfähigkeitserhöhung dadurch aus, dass man statt der Gewichtsprozente Volumprozente anwendet, so muss die Leitfähigkeitszunahme der prozentualen Zunahme des Gemisches an Chlorsilber proportional verlaufen, Die Werte in Tabelle 5 sind aus denen der Tabelle 4 umgerechnet und interpoliert.

Tabelle 5.

	240°		250°		260°	
p	λ	λ/p	λ	λ/p	λ	λ/p
10	8	0·8	15	1·50	20	2·00
20	27	1·35	44	2·20	56	2·40
30	53	1·77	69	2·30	92	3·07
40	80	2·00	97	2·43	147	3·68
50	102	2·04	138	2·67	210	4·20
60	113	1·88	158	2·63	235	3·92
70	138	1·97	192	2·74	295	4·21
80	156	1·95	222	2·78	344	4·31
90	164	1·82	245	2·72	368	4·09
100	172	1·75	271	2·71	382	3·82

Aus der genügenden Konstanz der Werte von λ/p kann man entnehmen, dass die Leitfähigkeit des Systems Chlorsilber—Chlorkalium sich additiv zusammensetzt aus der Leitfähigkeit der Komponenten.

Chlorkalium und Chlornatrium.

Als zweites Salzpaar wird das System Chlorkalium—Chlornatrium ausgewählt, weil sich nach den Untersuchungen von Kurnakow und Zemczuzny[1]) aus den Schmelzen dieser Salze Mischkristalle in allen Verhältnissen ausscheiden.

Tabelle 6 gibt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des reinen Chlornatriums von der Temperatur.

Tabelle 6.

t^0	$K\,10^6$ gef.	$K\,10^6$ ber.	t^0	$K\,10^6$ gef.	$K\,10^6$ ber.
540	2·0	1·7	690	60·0	57·0
550	2·8	2·1	700	75·0	72·0
560	3·8	2·7	710	95·0	92·0
570	4·5	3·4	720	120	115
580	5·0	4·3	730	150	146
590	6·9	5·4	740	190	184
600	8·4	6·9	750	240	236
610	9·7	8·7	760	300	295
620	11·0	11·0	770	360	373
630	12·6	13·9	780	425	472
640	17·0	17·6	790	500	596
650	21·2	22·2	800	729	754
660	28·1	28·1	810	1500	—
670	35·0	35·6	819	3339000 (geschm.)	1179 (krist.)
680	45·0	45·0			

Zur Berechnung von K sind die folgenden Wertepaare benutzt worden:

$$t = 680^0 - K = 45{\cdot}0, \qquad (1)$$

$$t = 620^0 - K = 11{\cdot}0. \qquad (2)$$

Daraus berechnen sich für a und b die Werte:

$$a = -5{\cdot}2826; \quad b = 0{\cdot}0102.$$

Die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlornatriums beim Kristallisationspunkt (819°) beträgt nach Poincaré 3·339 rezipr. Ohm. Es besteht also auch in diesem Fall ein sehr grosser Diskontinuitätssprung.

Tabelle 7 gibt die Leitfähigkeit von Gemischen der beiden Salze in wechselnden Konzentrationen. Die in der Rubrik °/₀ $NaCl$ angeführten Zahlen bedeuten Molekularprozente.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 186 (1907).

Tabelle 7.

% NaCl	—	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t^{0}	$K\,10^{6}$										
480	—	1·5	4·2	5·4	4·9	6·0	7·0	7·0	4·0	3·0	—
490	—	1·7	5·6	5·7	6·0	8·0	8·0	9·0	8·0	5·0	—
500	—	2·6	6·0	6·0	7·1	10·0	10·5	11·0	10·0	7·0	—
510	—	3·0	7·0	7·5	9·0	10·5	12·0	12·5	13·5	10·0	—
520	—	3·5	8·0	9·0	11·5	11·5	14·0	14·5	16·0	12·0	—
530	—	**4·5**	**9·7**	**1·20**	**12·2**	**13·0**	**16·0**	**17·0**	**20·0**	**14·0**	—
540	—	5·1	11·2	13·1	14·7	14·5	20·0	21·0	25·0	16·0	—
550	—	5·8	13·4	15·3	17·0	15·0	24·0	25·0	30·0	20·0	—
560	—	6·8	15·4	18·4	19·5	20·0	29·0	30·0	36·0	24·5	—
570	—	**8·0**	**16·5**	**22·0**	**24·0**	**24·0**	**3·00**	**34·5**	**40·0**	**28·0**	**4·5**
580	—	9·0	20·2	27·0	30·0	32·0	35·0	42·0	48·0	35·0	—
590	—	10·8	23·8	31·5	38·0	40·0	42·0	51·0	54·0	40·0	—
600	—	12·5	27·0	37·0	47·0	52·0	53·0	64·0	62·0	46·0	—
610	—	**14·5**	**31·0**	**44·0**	**57·0**	**64·0**	**68·0**	**80·0**	**72·0**	**55·0**	**9·7**
620	—	17·0	36·0	54·0	70·5	80·0	88·0	101	82·0	60·0	—
630	—	20·0	42·6	66·0	89·0	100·0	116·0	126	96·0	68·0	—
640	—	23·5	50·0	81·0	111	121	156·0	160	112	79·0	—
650	—	27·8	60·0	101	150	154	210	220	135	90·0	—
660	—	33·0	70·0	123	170	204	14010	—	164	102	—
670	—	40·0	88·0	160	13500	8040	F. P.	25000	212	116	—
680	—	50·0	120	25000	E. P.	F. P.	668°	E. P.	4950	135	—
690	—	—	6620	E. P.	670°	664°		670°	E. P.	155	—
700	—	100000	F. P.	677°					680°	177	—
710	—	F. P.	686°							210	—
720	—	706°								253	—
740	—									5400	—
										E. P.	
										740°	

Fig. 2 gibt die Leitfähigkeitsisothermen des Systems für die Temperaturen 530, 570, 610°. Die benutzten Werte sind in der Tabelle 7 fettgedruckt. Die Kurve steigt demnach von beiden Seiten her an und besitzt keinen ausgezeichneten Punkt.

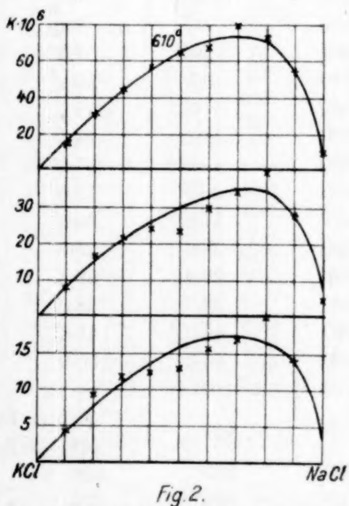


Fig. 2.

Mit Hilfe der nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelten Temperaturpunkte beginnender Schmelzung kann man das von Zemczuzny aufgestellte Zustandsdiagramm, in welchem nur die Punkte beginnender Kristallisation berücksichtigt sind, ergänzen. Die Schmelzkurve für wechselnde Konzentrationen muss ja notwendigerweise tiefer liegen, als die der beginnenden Kristallisation, und ist nach der thermischen Methode schwer zu ermitteln.

In Fig. 3 ist die nach der thermischen Methode gefundene Kristallisationskurve ausgezogen, die aus der Leitfähigkeit ermittelte Schmelzkurve gestrichelt. Beide berühren sich im Minimalpunkt, wo der Unterschied zwischen den Temperaturen der beginnenden und beendeten Kristallisation verschwindet, und die ganze Schmelze wie eine einheitliche Substanz erstarrt.

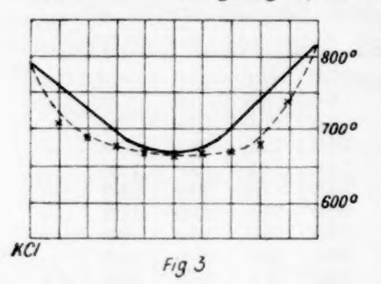


Fig 3

Überhaupt gibt uns die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eine Methode an die Hand, die Schmelzpunkte der verschiedensten Salze zu ermitteln. In dem Augenblick, wo der Schmelzpunkt erreicht ist, verschwindet das Tonminimum im Telephon.

Chlorkalium und Kaliumchromat.

Tabelle 8 gibt die Leitfähigkeit des reinen Kaliumchromats bei wechselnden Temperaturen.

Tabelle 8.

	$K\,10^6$			$K\,10^6$	
t^0	gef.	ber.	t^0	gef.	ber.
500	4·5	3·0	730	1150	987
510	4·7	3·5	740	1320	1160
520	5·0	4·2	750	1570	1360
530	5·4	5·0	760	1800	1560
540	6·0	6·0	770	2030	1880
550	6·7	7·2	780	2370	2256
560	7·6	7·3	790	2680	2590
570	8·9	10·1	800	3040	3040
580	10·2	12·1	810	3500	3570
590	12·1	14·5	820	4000	4190
600	14·5	17·2	830	4650	4920
605	16·0	18·9	840	5450	5780
610	17·8	20·6	850	6400	6790
620	22·0	24·6	860	7600	7970
630	27·0	29·3	870	9100	9360
640	35·0	35·0	880	12000	10990
650	45·0	41·8	890	13200	11920
660	63·0	50·0	900	16200	15170
670	110	—	910	21000	17810
679	440	70·9 (α-Form)	920	36000	20910
		441 (β-Form)	930	45480	24560
690	520	518	940	53000	28840
700	610	610	950	63000	—
710	800	716	960	94000	—
720	970	840	970	200000	—

Bei 679°, dem Umwandlungspunkt des Chromats, ist also ein Diskontinuitätssprung von 70·9 bis auf 441 zu bemerken. Die gelbe (α-) Form leitet demnach beim Umwandlungspunkt sechsmal schlechter als die rote (β-) Form.

Zur Berechnung von a und b wurden für die gelbe Modifikation folgende Werte benutzt:

$$t = 640^0 - K = 35 \qquad (1)$$

$$t = 540^0 - K = 6{\cdot}0; \qquad (2)$$

daraus ergibt sich:

$$a = -3{\cdot}35833; \quad b = 0{\cdot}00766;$$

für die rote:

$$t = 700^0 - K = 610 \qquad (1)$$

$$t = 800^0 - K = 3040, \qquad (2)$$

woraus sich berechnet:

$$a = -2{\cdot}10113; \quad b = 0{\cdot}00698.$$

Tabelle 9 zeigt die Leitfähigkeit der Gemische von Kaliumchlorid und Kaliumchromat bei wechselnder Konzentration und wechselnder Temperatur. Die Prozentzahlen geben Volumprozente an.

Tabelle 9.

% K_2CrO_4	—	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t^0	$K\ 10^6$										
500	—	2·4	3·2	5·5	7·0	9·0	9·0	7·3	6·5	4·5	—
510	—	3·0	4·2	7·2	8·8	11·3	11·0	9·0	7·8	5·8	—
520	—	3·7	5·1	9·0	11·0	14·3	14·0	11·6	9·0	7·0	—
530	—	4·5	6·4	11·0	13·5	18·5	16·8	13·7	10·8	8·7	—
540	—	5·5	7·0	14·5	17·0	23·0	20·0	16·3	11·0	10·2	—
550	—	7·0	9·5	18·0	21·0	28·0	24·0	19·7	15·3	12·2	—
560	—	8·3	11·7	21·5	25·5	34·0	29·0	23·7	18·3	14·5	—
570	—	**10·0**	**14·2**	**25·5**	**31·0**	**40·0**	**36·0**	**29·0**	**22·0**	**17·0**	**8·9**
580	—	12·0	17·5	31·0	37·0	48·0	44·0	35·0	26·0	20·0	—
590	—	**14·5**	**21·0**	**37·0**	**45·0**	**57·0**	**52·0**	**42·0**	**31·0**	**24·0**	**12·1**
600	—	17·9	26·0	45·0	54·0	68·0	63·0	52·0	37·0	29·0	—
605	—	**19·8**	**28·6**	**51·0**	**59·0**	**75·0**	**70·0**	**58·0**	**41·0**	**32·0**	**16·0**
610	—	22·2	32·0	55·0	65·0	83·0	77·0	65·0	45·0	35·0	—
620	—	28·2	39·0	69·0	79·0	103	96·0	82·0	57·0	44·0	—
630	—	37·0	50·0	82·0	98·0	132	122	105	70·0	54·0	—
640	—	55·0	75·0	103	128	173	158	140	88·0	71·0	—
650	—	100	130	165	200	231	219	200	160	120	—
660	—	4050	5024	10015	6019	7210	8012	7290	5000	7000	—

Der Sprung bei dem eutektischen Punkte 658° ist deutlich ausgeprägt.

Fig. 4 gibt oben das von Zemczuzny[1]) ausgearbeitete Zustands-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 267 (1908).

diagramm, darunter die Leitfähigkeitsisothermen für die Temperaturen 570, 590, 605°. Die verwendeten Zahlen sind in der Tabelle fettgedruckt.

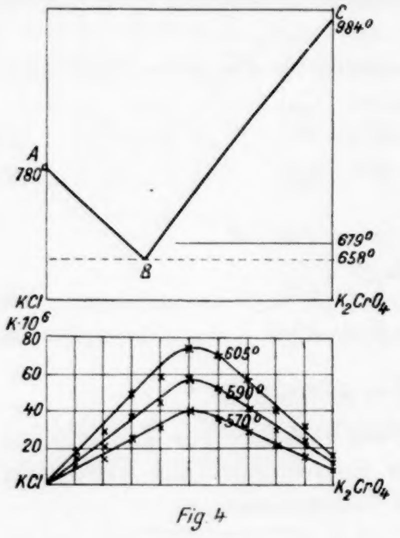


Fig. 4

Nach Zemzcuznys Angaben scheidet sich auf dem Ast AB reines Kaliumchlorid, auf CB dagegen eine feste Lösung von Kaliumchlorid in Kaliumchromat aus, bis zur Maximalkonzentration von 4% KCl. Das Eutektikum besteht also aus KCl und Mischkristallen maximaler Konzentration. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man also vermuten, dass die Isothermen von der Chromatseite her bis zum Konzentrationspunkte 4% stark ansteigen, von da ab geradlinig nach der Chloridseite abfallen müssten. Folgende Erörterung aber erklärt die völlig andern Ergebnisse der Versuche.

Verfolgen wir den Verlauf der Kurve von links nach rechts so haben wir zunächst bis zur eutektischen Konzentration B einen geradlinigen Anstieg zu erwarten, da es sich stets um Gemische von Chlorid und Grenzmischkristallen des Chromats handelt. Beim eutektischen Punkte hat die Menge der Grenzmischkristalle ihren höchsten Wert erreicht.

Die Menge der Mischkristalle nimmt zwar weiter zu, aber deren Konzentration an KCl nimmt ab, bis sie bei C auf Null gesunken ist. Auf Grund dieser Betrachtung ergibt sich die Isotherme $A_1 P_1 C B_1$ (Fig. 5) für ein Zweistoffsystem, das Mischkristalle des Stoffes A in B bis zur Konzentration D bildet, dagegen keine Mischkristalle des Stoffes B in A, und dessen eutektische Konzentration P beträgt.

Die Leitfähigkeitsisotherme setzt sich dabei zunächst zusammen aus derjenigen (DA_1) des reinen Stoffs A, der bei D auftritt und bei A seine grösste Konzentration erreicht hat, und derjenigen (AE) der Mischkristalle von A in B, die bei A auftreten und bis B reichen. Gleichmässige (maximale) Konzentration an A haben diese aber nur zwischen A und P. Von da ab nimmt ihre Gesamtkonzentration ab und wird bei B gleich Null. Die durch die Konzentrationsabnahme bewirkte Verminderung der Leitfähigkeit wird durch die Kurve $P_1 F$ dargestellt, deren Werte demnach negativ zu nehmen sind.

Addiert man nun die Werte der drei Linien A_1D, AE und P_1F zueinander, so erhält man die Isotherme $A_1P_1CB_1$.

Der Knick bei C kommt für die in Fig. 4 gezeichneten Isothermen nicht in Betracht, weil bei den gewählten Temperaturen die Leitfähigkeit des Chlorkaliums praktisch gleich Null ist.

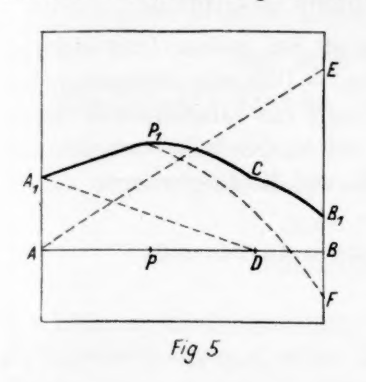


Fig 5

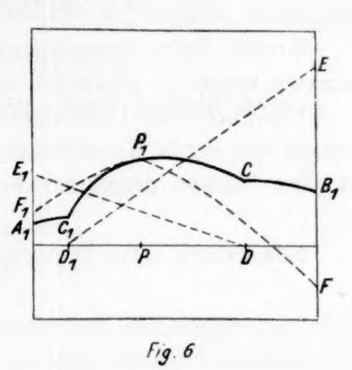


Fig. 6

Eine der oben angestellten analoge Überlegung führt zu der Form der Isothermen eines Zweistoffsystems, dessen Komponenten ineinander in beschränktem Masse löslich sind, dessen Diagramm also eine Mischungslücke aufweist. In Fig. 6 bedeute D die Grenzkonzentration der Mischkristalle A in B, D_1 diejenige der Mischkristalle B in A, P die eutektische Konzentration.

Die Isotherme erhält man, wenn man die Werte, die durch die vier Linien DE_1, D_1E_1, P_1F_1 und P_1T dargestellt werden, zueinander addiert. Dabei geben DE_1 und D_1E die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Menge der Mischkristalle, P_1F_1 und P_1F ihre Abhängigkeit von dem Gehalt der Mischkristalle an der aufgelösten Komponente. Das Stück C_1P_1C könnte nur dann eine Gerade sein, wenn sich innerhalb der Mischungslücke nur Mischkristalle von der Grenzkonzentration befänden. Das trifft aber nur für die eutektische Konzentration zu.

Die von Benrath[1]) für das System Natriumnitrat—Kaliumnitrat gezeichneten Isothermen, die sich an das von Guertler[2]) gegebene Schema anlehnen, sind also prinzipiell unrichtig, ganz abgesehen davon, dass die konkaven Seitenäste recht unwahrscheinlich sind. Tatsächlich lassen sich die dort gefundenen Werte viel besser durch Kurven von der in Fig. 6 gegebenen Form darstellen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 693 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 418 (1906).

Zusammenfassung.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens kristallisierter Salze von der Temperatur kann durch die allgemeine Formel:

$$\log K = a + bt$$

dargestellt werden.

Sowohl beim Schmelzpunkt als auch bei andern Umwandlungspunkten treten — manchmal sehr grosse — Diskontinuitätssprünge auf.

Die Form der Leitfähigkeitsisothermen von Salzgemischen ist abhängig von deren Konstitution. Salze und Salzgemische verhalten sich in allen Stücken umgekehrt wie Metalle und Metallegierungen.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der Universität.

Homogene Allotropie in einem pseudoternären System.

Das unäre trimolekulare, pseudoternäre System Acet-, Par- und Metaldehyde[1]).

Von

A. Smits und H. L. de Leeuw.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 11.)

Während der Untersuchung über das System Acetaldehyd—Alkohol [de Leeuw[2])] entstand, ohne dass wir auf den ersten Augenblick die Ursache davon angeben konnten, in einem von den Gemischen bei Abkühlung eine grosse Menge Metaldehyd, welche sich in die Form von Nädelchen abschied.

Diese Erscheinung, welche die vielen widersprechenden Aufgaben, welche in Betreff des Erhaltens von Metaldehyd in der Literatur zu finden sind, in das Gedächtnis zurückrief, war die Veranlassung der hier folgenden Untersuchung über den Zusammenhang von Acet-, Par- und Metaldehyd, wobei wir versuchen wollten, eine Erklärung zu finden, welche Einheit in die Arbeit von vielen bringt und scheinbare Widersprüche zur vollkommenen Übereinstimmung führt.

Kekulé und Zincke[3]) fanden 1872, dass die Bildung von Metaldehyd aus Acetaldehyd, ebenso diejenige von Paraldehyd aus demselben Stoff, stattfindet bei Anwesenheit von bestimmten Stoffen, aber dass, indem die Bildung von Paraldehyd bei der gewöhnlichen und höhern Temperatur stattfindet, diejenige von Metaldehyd gewöhnlich bei niedrigerer Temperatur zu beobachten ist. Die hier zitierte Publikation von Kekulé und Zincke zeichnet sich durch grosse Genauigkeit der Beschreibung der beobachteten Erscheinungen aus und enthält einige Sätze, deren Bedeutung von andern augenscheinlich übersehen worden ist, und die mit grosser Deutlichkeit die Richtung angeben, in welcher die Erklärung des Problems gesucht werden muss.

---

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. 25. Juni 1910. S. 272.

[2]) Zeitschrift f. physik. Chemie **77**, 284 (1911).

[3]) Lieb. Ann. **162**, 125 (1872).

Die hier gemeinten Sätze sind die folgenden:

„Fügt man zu reinem Aldehyd kleine Menge Salzsäuregas, Chlorkohlenoxyd, schwefliger Säure oder verdünnter Schwefelsäure und kühlt dann sofort, am besten mit einer Kältemischung ab, so scheiden sich feine lange Nadeln von Metaldehyd ab, die bisweilen die ganze Flüssigkeit wie ein feines Netzwerk durchziehen. Stets wird nur ein kleiner Teil des Aldehyds in Metaldehyd verwandelt, und die Menge des letztern nimmt bei längerem Stehen *nicht zu; sie kann sich vielmehr vermindern, und das Metaldehyd kann ganz verschwinden, namentlich wenn ein energischer wirkendes Ferment in einigermassen beträchtlicher Menge zugegen ist, und wenn die Temperatur nicht niedrig genug gehalten wird.*

Neben Metaldehyd entsteht immer Paraldehyd in mehr oder minder grosser Menge[1]).

Dass Metaldehyd aus abgekühltem Acetaldehyd entsteht bei Anwesenheit eines Katalysators, wobei auch immer Paraldehyd gebildet wird, und die Mitteilung, dass dieses Metaldehyd wieder verschwinden kann, wenn von einem energisch wirkenden Katalysator eine genügende Menge zugegen ist, dieses Resultat, das bis heute unberührt liegen geblieben ist, kombiniert mit der von Tröger[2]), Friedel[3]), Orndorff und White[4]) konstatierten Tatsache, dass Metaldehyd bei der gewöhnlichen Temperatur nach längerer Zeit übergeht in Paraldehyd und ein wenig Acetaldehyd, was auch von uns konstatiert worden ist, und, wie Kekulé und Zincke mitteilten, bei 120° beinahe ausschliesslich in Acetaldehyd, dies alles erweckte die Vermutung, dass wir es hier mit einem pseudoternären System zu tun haben, das bei innerlichem Gleichgewicht in ein unär-trimolekulares System übergeht.

Diese Vermutung lag auf der Hand, denn man hat gefunden, dass Metaldehyd bei niedriger Temperatur aus Acetaldehyd entstehen kann, indem die umgekehrte Reaktion bei höherer Temperatur verläuft.

Dieses weist also auf die folgende umkehrbare Reaktion hin:

$$\text{Acetaldehyd} \rightleftarrows \text{Metaldehyd}.$$

Zweitens ist es bekannt, dass Metaldehyd sich in Paraldehyd umsetzt, während auch die umgekehrte Reaktion von uns beobachtet

---

[1]) Die Kursivierung ist von uns. In einer noch ältern Mitteilung von Fehling, Lieb. Ann. **27**, 319 (1838), wird ebenso erwähnt, dass Metaldehyd auf die Dauer wieder verschwindet.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3316 (1892).

[3]) Bull. **9**, 308 (1893).

[4]) Amer. Chem. Journ. **16**, 43 (1894).

worden ist. Nehmen wir also auch hier Reversibilität an, dann ist die zweite umkehrbare Reaktion diese:

$$\text{Metaldehyd} \rightleftarrows \text{Paraldehyd.}$$

Drittens ist konstatiert, dass Acetaldehyd sich leicht in Paraldehyd umsetzen kann und auch umgekehrt Paraldehyd in Acetaldehyd, so dass wir berechtigt sind, auch folgendes Gleichgewicht anzunehmen:

$$\text{Acetaldehyd} \rightleftarrows \text{Paraldehyd.}$$

Diese drei umkehrbaren Reaktionen führen dann zu einem grossen Gleichgewicht[1]), das auf folgende Weise geschrieben werden kann:

$$\begin{array}{ccc} \text{Acetaldehyd} & \overset{1}{\rightleftarrows} & \text{Paraldehyd} \\ {\scriptstyle 2}\nwarrow\searrow & & \swarrow\nearrow{\scriptstyle 3} \\ & \text{Metaldehyd.} & \end{array} \qquad (a)$$

Wir müssen hierbei mit Nachdruck betonen, dass man immer behaupten kann, dass, obwohl es nicht wahrscheinlich ist, nur zwei Gleichgewichte bestehen, nämlich (2) und (3).

Es bleibt, wie unten gezeigt werden soll, möglich, dass das Gleichgewicht (1) niemals direkt zustande kommt, und dass, wenn sich Paraldehyd aus Acetaldehyd bildet, diese Umsetzung über Metaldehyd stattfindet. Bei dieser Annahme wäre das Symbol des grossen Gleichgewichts:

$$\text{Acetaldehyd} \underset{2}{\rightleftarrows} \text{Metaldehyd} \underset{3}{\rightleftarrows} \text{Paraldehyd.} \qquad (b)$$

Auch dieses sagt aus, dass Acetaldehyd und Paraldehyd miteinander im Gleichgewicht sein können, aber eine direkte Umsetzung ist jetzt ausgeschlossen.

Glücklicherweise ist es aber für die weitere Auseinandersetzung vollkommen gleichgültig, auf welche Weise das grosse Gleichgewicht zustande gekommen ist, linear oder triangular, weil das ternäre Gleichgewicht durch zwei binäre Gleichgewichte vollkommen bestimmt ist.

Es leuchtet ein, dass die verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen von einem und demselben Katalysator im allgemeinen auf verschiedene Weise beeinflusst werden können, wodurch wir den Eindruck bekommen können, als ob ausschliesslich oder in der Hauptsache nur eine Reaktion verliefe.

Dieses wird deutlich gemacht durch einen Versuch, welchen wir im Sinne von Kekulé und Zincke ausführten.

Kühlt man Acetaldehyd in Eis ab, und fügt man sehr wenig starkes H_2SO_4 zu, zum Beispiel 1 mg auf 500 g Acetaldehyd, dann sieht man nach ein wenig Schütteln festes Metaldehyd entstehen, der sich

---

[1]) Bancroft, Journ. phys. chem. **5**, 182 (1901), schliesst unserer Meinung nach unrichtig, dass Metaldehyd immer metastabil ist.

bei Zimmertemperatur augenscheinlich auch nicht ändert, in Wirklichkeit aber sehr langsam wieder verschwindet.

Dieses Verschwinden kann man nun fördern durch Zufügung von mehr Schwefelsäure.

Dieses deutet nun darauf hin, dass H_2SO_4 auf die Gleichgewichtsreaktion Acetaldehyd $\leftrightarrows$ Metaldehyd viel stärker katalytisch wirkt, als auf die andern zwei Reaktionen, so dass bei 0° eine sehr kleine Menge H_2SO_4 in der Hauptsache die Bildung von Metaldehyd verursacht.

Aus der Tatsache, dass Metaldehyd sich hier in festem Zustande absetzt, folgt, dass das innerliche Gleichgewicht im System Acetaldehyd—Metaldehyd in dem übersättigten Gebiete von Metaldehyd liegt. Wenn also die zwei andern Reaktionen durch diese kleine Menge H_2SO_4 durchaus nicht beeinflusst wurden, so würde sich natürlich alles in festes Metaldehyd transformieren, aber dies ist nicht der Fall. Obgleich mit viel geringerer Geschwindigkeit, verursacht eine kleine Menge H_2SO_4 auch bei den zwei andern Gleichgewichtsreaktionen eine Annäherung an ihren Gleichgewichtszustand, und so erklärt sich die Tatsache, dass, wie Kekulé und Zincke konstatierten, sich neben Metaldehyd auch immer Paraldehyd bildet.

Es leuchtet ein, dass auch mit einer äusserst geringen Menge Schwefelsäure, aber dann erst nach einer sehr langen Zeit, das innerliche Gleichgewicht sich bilden wird; fügen wir aber mehr Schwefelsäure hinzu, dann wird jedes Gleichgewicht sich mit grösserer Geschwindigkeit einstellen, und ist die Menge Schwefelsäure endlich so gross geworden, dass jedes der drei Gleichgewichte sich momentan einstellt, dann werden unter allen möglichen Umständen die drei Aldehyde miteinander im Gleichgewicht sein, also innerliches Gleichgewicht herrschen, und das trimolekulare System wird sich wie ein unäres System verhalten. Jetzt beobachten wir, dass das feste Metaldehyd, welches bei niedriger Temperatur aus Acetaldehyd durch ein wenig Schwefelsäure entsteht, bei Hinzufügung von mehr Schwefelsäure wieder verschwindet mit einer Geschwindigkeit, welche grösser ist, je nachdem die Temperatur höher gewählt wird. Daraus folgt, dass die unäre Flüssigkeitsphase bei der gewöhnlichen Temperatur nicht im Gleichgewicht sein kann mit festem Metaldehyd, oder, mit andern Worten, dass diese Flüssigkeit ungesättigt ist bezüglich Metaldehyd. Jetzt liegt die Vermutung auf der Hand, dass das innerliche Gleichgewicht in dem pseudobinären System Acetaldehyd—Metaldehyd bei der gewöhnlichen Temperatur sich schon in dem an Metaldehyd ungesättigten Gebiete befindet, aber dies ist bestimmt nicht der Fall, da aus einem

Versuch Fehlings[1]), welcher auch von uns wiederholt worden ist, sich ergibt, dass, wenn man Acetaldehyd bei der gewöhnlichen Temperatur in Kontakt bringt mit einigen Stückchen $CaCl_2$, sich nach einigen Stunden auf dem Chlorcalcium Kristalle von Metaldehyd absetzen, während sich gleichzeitig eine sehr geringe Menge Paraldehyd bildet. Dies ist ein Versuch, welcher mit wenig Schwefelsäure nicht gelingt, weil H_2SO_4 bei der gewöhnlichen Temperatur die Umsetzung von Metaldehyd und Acetaldehyd in Paraldehyd schon zu stark vergrössert, indem der Einfluss von Chlorcalcium auf diese Umsetzung bei der gewöhnlichen Temperatur äusserst gering ist, wie sich auch aus der sehr geringen Paraldehydbildung ergibt.

Als wir Paraldehyd mit $CaCl_2$ in Kontakt liessen, beobachteten wir auch hier nach einigen Tagen die Absetzung von Metaldehydkristallen, welche aber bald wieder verschwanden. — Hieraus ergibt sich also, dass auch das innerliche Gleichgewicht im pseudobinären System Paraldehyd—Metaldehyd im an Metaldehyd übersättigten Gebiete liegt. — Jetzt kann man aber auf folgende Weise zeigen, dass es doch sehr gut möglich ist, dass, indem das innerliche Gleichgewicht in die zwei pseudobinären Systeme Acetaldehyd—Metaldehyd und Paraldehyd—Metaldehyd im an Metaldehyd übersättigten Gebiete liegt, das Gemisch der grossen trimolekularen innerlichen Gleichgewichte ungesättigt an Metaldehyd ist.

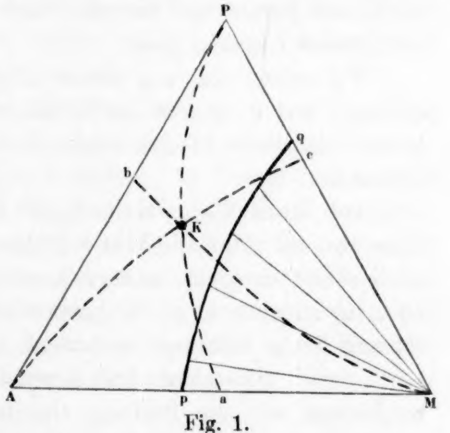


Fig. 1.

Die hier nebenstehende Fig. 1 gilt für konstante Temperatur und konstanten Druck, und um unnötige Komplikationen zu vermeiden, ist weiter angenommen, dass sich keine Mischkristalle bilden. Wählen wir die gewöhnliche Temperatur, dann ist Metaldehyd der einzige Stoff, der in dem festen Zustande auftritt, und dann gibt pq die Schmelzisotherme dieses Stoffes an, während die Punkte a, b und c die innerlichen Gleichgewichte in den drei pseudobinären Systemen angeben. Der Punkt b liegt, wie aus der Untersuchung von Turbaba[2]) folgt, bei ungefähr 16 Mol-% Acetaldehyd und 84 Mol-% Paraldehyd.

[1]) Lieb. Ann. **27**, 319 (1838).

[2]) Tomsk. Verlag der Techn. Hochschule 1901. Aus dem Gebiete der Katalyse.

Die Punkte *a* und *c* befinden sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in dem an Metaldehyd übersättigten Gebiete, und wenn wir jetzt z. B. die zwei Punkte *a* und *c* als feststehend annehmen, so ist das Folgende zu bemerken. Setzen wir voraus, dass wir ausgehen vom Punkte *a*, und dass wir dieser übersättigten Lösung, welche im innerlichen Gleichgewicht ist, Paraldehyd zufügen, dann würde, wenn wir annehmen, dass das innerliche Gleichgewicht bestehen bleibt, und der Paraldehyd sich nicht umsetzt, die Zusammenstellung sich der Linie *aP* entlang bewegen, wenn nämlich das Gesetz von der chemischen Massenwirkung seine Gültigkeit behielte. Die Linie *aP* ist eine Kurve, welche, weil die Verdünnung durch Paraldehyd eine Zunahme von Acetaldehyd bewirkt, bei *P* an der *AP*-Achse tangieren wird.

Gehen wir hernach aus von *c*, so wird unter obengenannten Voraussetzungen bei Zufügung von Acetaldehyd die Zusammenstellung sich der Linie *cA* entlang bewegen.

Jetzt sehen wir, dass die zwei Linien *aP* und *cA* in dem Punkt *K* einander schneiden, und es ist jetzt leicht einzusehen, was die Bedeutung dieser Schneidung ist. In *K* haben wir eine Flüssigkeit, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, nicht nur zwischen Acet- und Metaldehyd, sondern auch zwischen Par- und Metaldehyd, woraus daher zugleich folgt, dass in dieser Flüssigkeit auch Gleichgewicht zwischen Acet- und Paraldehyd herrscht, und die Linie *bM* also ebenfalls durch den Punkt *K* gehen muss.

Wir sehen also aus dieser Ableitung, dass es möglich ist, dass, indem *a* und *c* in dem an Metaldehyd übersättigten Gebiet liegt, das grosse innerliche Gleichgewicht *K* sich in dem ungesättigten Gebiete befindet.

Auf diese Weise sind daher die Beobachtungen Kekulés und Zinckes auf rationelle Weise erklärt. Aus diesen Betrachtungen folgt auch sofort, dass eine andere Annahme, als durch die Gleichungen (a) oder (b) angegeben, zu Widersprüche führt. Will man z. B. die Umsetzung linear auffassen, und wählt man statt der obengenannten diese:

Metaldehyd ⇄ Acetaldehyd ⇄ Paraldehyd, (c)

so können wir die Bildung von festem Metaldehyd aus Paraldehyd mittels $CaCl_2$ nicht erklären, denn wenn Metaldehyd nur über Acetaldehyd gebildet werden kann, so bleiben wir im Dreieck *PbK*, denn die Gleichgewichtslinien können nicht überschritten werden, und wir gelangen niemals in das an Metaldehyd übersättigte Gebiet. Aus analogen Gründen führt die lineare Umsetzung:

Acetaldehyd ⇄ Paraldehyd ⇄ Metaldehyd (d)

zu Widersprüchen mit der Beobachtung, denn in diesem Falle wäre Absetzung von Metaldehyd aus Acetaldehyd mittels eines Katalysators unmöglich, weil jetzt nur Punkte innerhalb des Dreiecks AbK durchlaufen werden können, bis schliesslich das ternäre innerliche Gleichgewicht K erreicht worden ist. Will man die Umsetzung linear auffassen, so ist dies also möglich, aber dann ist die Gleichung (b) die einzige, welche nicht zu Widersprüchen führt, doch man muss dabei nicht vergessen, dass die triangulare Auffassung als die meist ungezwungene ohne Zweifel die wahrscheinlichste ist. — Es ist doch sehr schwer anzunehmen, dass als Zwischenzustand immer der meist komplizierte Stoff auftreten soll.

Weil wir jetzt mit Sicherheit sagen können, dass das grosse innerliche Gleichgewicht K bei der gewöhnlichen Temperatur Metaldehyd aufgelöst enthält, so können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass dieses bei etwa 20° höher, wo nach Hollmann[1]) der unäre Siedepunkt (41·6°) liegt, auch noch in merkbarem Masse der Fall sein wird.

Um dies zu untersuchen, wurde die kochende Flüssigkeit plötzlich in Wasser von 18° ausgeschüttet, wobei der Metaldehyd, wenn in der kochenden Flüssigkeit anwesend, sich, der kleinen Löslichkeit in wasserreichen Gemischen zufolge, in festem Zustande absetzen musste.

In der Tat fand auf diese Weise eine geringe, doch sehr deutliche Absetzung von Metaldehyd statt, womit also bewiesen war, dass Hollmann nicht, wie er meinte, ein unäres bimolekulares, sondern ein unäres trimolekulares System untersucht hat.

Wenn wir uns fragen, was die Veränderung in der Lage des Punktes K sein wird, wenn die Temperatur erhöht wird, dann ist die Antwort leicht zu geben. Paraldehyd besteht, in Dampfform und in Phenol aufgelöst, aus Mol $(CH_2COH)_3$, und Metaldehyd, in demselben Lösungsmittel aufgelöst, besteht aus Mol $(CH_3COH)_4$[2]), so dass daher Metaldehyd von den drei Aldehyden der meist komplizierte Stoff ist.

Nehmen wir jetzt zur Vereinfachung an, dass die Molekelgrösse von den verschiedenen Aldehyden ineinander aufgelöst nicht abweicht von derjenigen in den Phenollösungen, dann haben wir dieses innerliche Gleichgewicht:

$$12\,CH_3COH \overset{(1)}{\rightleftarrows} 4(CH_3COH)_3$$

$$(2) \nwarrow\searrow 3(CH_3COH)_4 \nearrow\swarrow (3).$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 157 (1903).

[2]) W. Burstyn, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 511 (1902). Wahrscheinlich ist Metaldehyd, aufgelöst in Phenol, zum Teil dissociiert, und sind noch grössere Molekeln anwesend.

Bei Temperaturerhöhung wird nun jedes von den drei unären, bimolekularen Gleichgewichten in die endotherme Richtung verschoben, oder, mit andern Worten, die Dissociation wird bei diesen drei innerlichen Gleichgewichten zunehmen.

Auf Grund der Bestimmung der Verbrennungswärmen Louguninès[1]) kann man erwarten, dass das Gleichgewicht (2) wahrscheinlich mehr mit der Temperatur verschoben wird, als das Gleichgewicht (1), indem (3) wahrscheinlich nicht sehr empfindlich für Temperaturveränderung sein wird, wenigstens in Vergleichung mit den andern Gleichgewichten (2) und (1). Steigt die Temperatur, dann wird der Punkt *b* also nach unten, *a* nach links und der Punkt *c* ein wenig nach der Paraldehydseite verschoben werden (siehe Fig. 2).

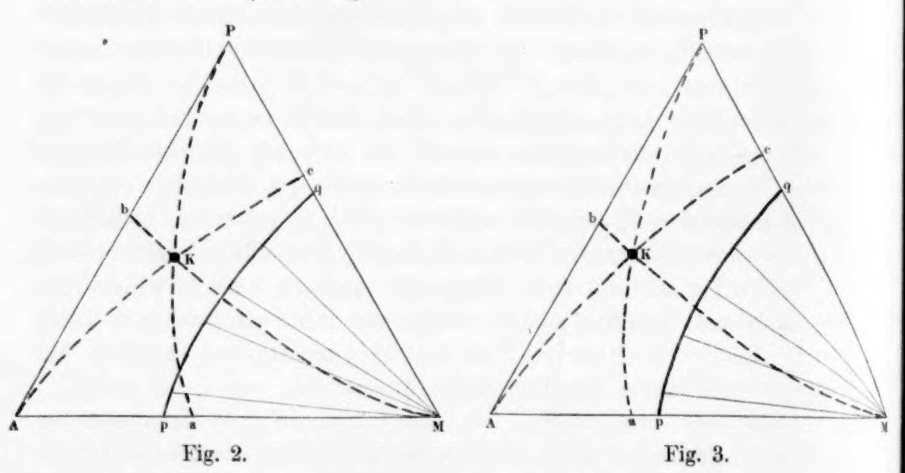


Fig. 2. Fig. 3.

Erwägen wir jetzt hierbei, dass die Schmelzisotherme bei Temperaturerhöhung sich zurückzieht, dann leuchtet es ein, dass *a* und *c* bald in das ungesättigte Gebiet gelangen, und dass also kein einziger Katalysator imstande sein wird, festes Metaldehyd aus Acetaldehyd oder Paraldehyd abzusetzen, was in Übereinstimmung ist mit der von uns konstatierten Tatsache, dass Chlorcalcium dieses nicht mehr tut oberhalb 40, bzw. 30°.

Weiter ergibt sich daraus, dass das grosse innerliche Gleichgewichtsgemisch bei Temperaturerhöhung immer reicher wird an Acetaldehyd, wie Hollmann auch gefunden hat.

Um jetzt das ganze System mit allen seinen Eigentümlichkeiten übersehen zu können, haben wir mittels eines gleichseitigen Prismas eine Raumfigur konstruiert, wobei auf jeder der Seitenflächen die *T*-*x*-Pro-

[1]) Compt. rend. **108**, 620 (1889).

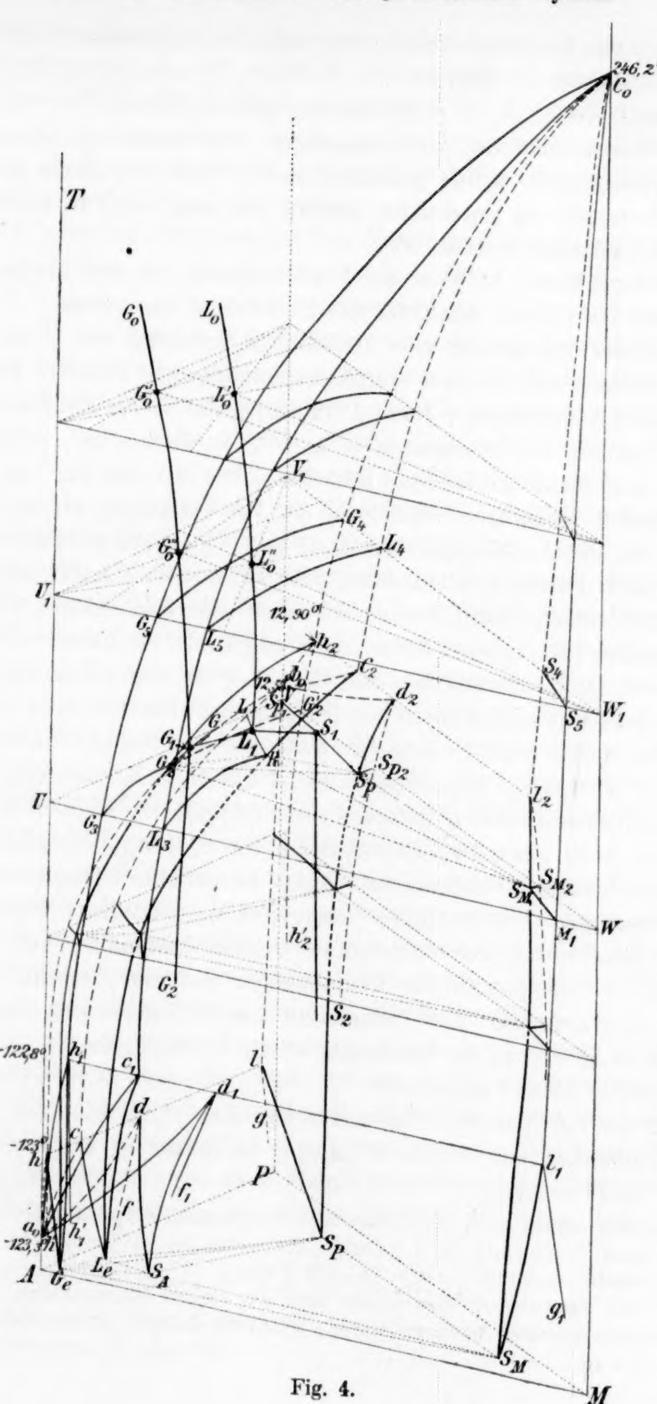

T
246,2°
C_0
G_0
L_0
G'_0
L'_0
V_1
G_4
L_4
G''_0
L''_0
G_5
L_5
12,90°
h_2
c_2
d_2
S_4
S_5
W_1
S_1
Sp_2
Sp
U
G_3
L_3
l_2
S_{M_2}
S_M
M_1
W
h'_2
G_2
S_2
-122,8°
h_1
c_1
d_1
l
d
g
c
-123°
h
P
f_1
f
a_0
h'_1
-123,39°
L_e
S_A
S_P
l_1
A
G_e
g_1
S_M
M

Fig. 4.

jektion von den Dreiphasenstreifen von einem der pseudobinären Systeme angegeben worden ist (Fig. 4).

A stellt Acetaldehyd, *P* Paraldehyd und *M* Metaldehyd vor.

In Übereinstimmung mit demjenigen, was einer von uns schon früher voraussagte[1]), wurde gefunden, dass keines von diesen pseudobinären Systemen ein Eutektikum besitzt, was dann auch in der Zeichnung berücksichtigt worden ist.

Auf der Fläche *APT* ist die *T*-*x*-Projektion von den Dreiphasenstreifen in das System Acetaldehyd—Paraldehyd angegeben.

a_0 ist der Tripelpunkt von Acetaldehyd, gefunden bei -123.3^0[2]).

Die Temperatur von dem Vierphasengleichgewicht Dampf + Flüssigkeit + fester Acetaldehyd + fester Paraldehyd, das in der Zeichnung angegeben ist mit den Buchstaben *h*, *c*, *d*, *l*, wurde bei ca. -123^0 gefunden. Auf dieser Linie *hcdc* schneiden, wie bekannt ist, vier Dreiphasenstreifen einander. Geben wir die Mischkristalle, welche in der Hauptsache aus Acetaldehyd bestehen, mit S_A an, diejenigen, welche hauptsächlich Paraldehyd enthalten, mit S_P und die Mischkristalle von Metaldehyd mit S_M, dann können wir auch die verschiedenen einander schneidenden Dreiphasenstreifen leicht angeben. So haben wir dann erstens den Dreiphasenstreifen von $S_A + L + G$, angegeben durch die Linien *ad*, *ac* und *ah*; zweitens den Dreiphasenstreifen von $S_P + S_A + G$, angegeben durch *gl*, *fd*, und *h'h*; drittens den Dreiphasenstreifen für $S_P + L + G$, welcher hier angedeutet ist mit lb_0, cb_0 und hb_0, worin b_0 der Tripelpunkt von Paraldehyd ist, gelegen bei 12.55^0. Viertens haben wir noch einen Dreiphasenstreifen für $S_A + S_P + L$, aber dieser ist in der Zeichnung weggelassen. Auf jeder der drei Seitenflächen von dem dreiseitigen Prisma findet man jetzt eine ähnliche Figur, von welcher immer die drei wichtigsten Punkte bestimmt worden sind, nämlich die Tripelpunkte der Komponenten und die Vierphasentemperatur. So wurde für die Temperatur des Gleichgewichts zwischen $S_M + S_A + L + G$, in der Zeichnung durch die Buchstaben l_1, d_1, c_1, h_1 angegeben, -122.8^0 gefunden.

Für die Vierphasengleichgewichte zwischen $S_M + S_P + L + G$, das in der Zeichnung auf der Linie $l_2 d_2 c_2 h_2$ zu finden ist, wurde die Temperatur 12.9^0 gefunden.

Hieraus ergibt sich also, dass die Vierphasentemperaturen und die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

[2]) Diese Temperatur, welche, wie auch die andern Temperaturen, mit dem Widerstandsthermometer bestimmt wurde, weicht ziemlich viel von der Angabe Hollmanns ab.

drei pseudobinären Systeme nur wenig höher liegen als die Temperatur des Tripelpunktes und der niedrigst schmelzenden Komponente, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit folgt, dass die T-x-Projektionen eine sehr einseitige Lage zeigen werden. In der Figur ist diese Einseitigkeit nicht zu stark zum Ausdruck gebracht, weil die Übersichtlichkeit dadurch sehr gefährdet werden würde.

Was nun den Tripelpunkt von Metaldehyd anbelangt, den man bis heute infolge des Umsetzens von Metaldehyd in Para- und Acetaldehyd vergebens zu bestimmen versuchte, so ist er von uns mittels der Methode von Soch[1]) festgestellt worden, welche darin besteht, dass man den Stoff in eine unten zugeschmolzene, sehr dünnwandige Kapillare bringt und dann bestimmt, wie hoch die Temperatur eines Bades sein muss, damit beim Eintauchen der Kapillare in dieses Bad der Inhalt nach einigen Sekunden (hier zwei) Schmelzung zeigt.

Da der Tripelpunktsdruck von Metaldehyd oberhalb einer Atmosphäre liegt, musste die Kapillare natürlich dichtgeschmolzen werden, wobei die Dampfvolumina immer so klein wie möglich gewählt wurden. Das Resultat war, dass Metaldehyd bei 246·2° unter Dampfdruck schmolz, während Bakhuis Roozeboom[2]) 184° und Hollmann 167° angegeben haben.

Was nun die Raumfigur anbelangt, so ist diese durch das Anbringen von Durchschnitten deutlich gemacht. Oberhalb des Tripelpunktes von Paraldehyd $b = 12{\cdot}55^0$ ist dieser Durchschnitt äusserst einfach. Nehmen wir beispielsweise den Durchschnitt $U_1 V_1 W_1$, so sehen wir darin eine kontinuierliche Schmelzisotherme $L_4 L_5$, eine kontinuierliche Dampflinie $G_4 G_6$ und eine kontinuierliche Mischkristallinie $S_4 S_5$.

Kommen wir inzwischen unterhalb des Tripelpunktes von Paraldehyd, so werden die Durchschnitte komplizierter, besonders durch die Diskontinuität in der Mischkristallreihe von Paraldehyd—Metaldehyd.

Dadurch bekommen wir in dem Durchschnitt UVW zwei Schmelzisothermen, drei Dampflinien und vier Mischkristallinien.

Bevor wir jedoch zur Besprechung dieses Durchschnitts übergehen, wollen wir darauf hinweisen, dass von den vier koexistierenden Phasen S_M, S_P, L, G im System Paraldehyd—Metaldehyd, welche durch die Punkte l_2, d_2, c_2, h_2 angegeben sind, vier Linien in den Raum hineinlaufen. Die ersten zwei sind Mischkristallinien, die dritte ist eine Schmelzlinie oder lieber eine ternäre Schmelzlinie unter dem Dampfdruck, und die vierte ist eine Dampflinie. Vier ähnliche Linien gehen auch von den Punkten l, d, c, h und l_1, d_1, c_1, h_1 aus.

[1]) Journ. Chem. Phys. **2**, 364 (1900).

[2]) Heterogene Gleichgewichte.

Bei der ternären eutektischen Temperatur, mit welcher die Grundfläche übereinstimmt, kommen die zueinander gehörenden festen Linien, die ternären Schmelzlinien und die Dampflinien zusammen, und daher erhalten wir dort die Koexistenz von fünf Phasen, drei festen $S_A + S_P + S_M$, einer Flüssigkeitsphase L_e und einer Dampfphase G_e.

Kehren wir nun zum Durchschnitt UVW zurück, so ist zu erwähnen, dass die Linie $S_{M_2}S_M$ die Metaldehydmischkristalle angibt, welche einerseits koexistieren mit den Paraldehydmischkristallen $S_{P_2}S_P$ und anderseits mit den Dämpfen $G_2'G_2$.

Die Linie $S_{P_1}S_P$ gibt die Paraldehydmischkristalle an, welche mit den Flüssigkeiten LR und den Dämpfen GG_2 koexistieren, und so gibt die Linie $S_{M_1}S_M$ die Metaldehydmischkristalle an, welche mit der Flüssigkeit L_3R und den Dämpfen G_3G_2 koexistieren.

Hieraus ergibt sich daher, dass bei dieser Temperatur vier Phasen koexistieren können, und zwar $S_M + S_P + R + G$, d. h. Mischkristalle, welche in der Hauptsache aus Metaldehyd bestehen, Mischkristalle, welche hauptsächlich Paraldehyd enthalten, eine gesättigte Lösung und ein mit diesen Phasen koexistierender Dampf.

Setzen wir jetzt voraus, dass die Temperatur von diesem Durchschnitt übereinstimmt mit dem unären Schmelzpunkt, so wissen wir, dass die Flüssigkeit, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, auf einer von den Flüssigkeitslinien LR oder L_3R gelegensein muss.

Hollmann, der glaubte, mit einem pseudobinären System zu tun zu haben, fand, dass die unär sich verhaltende Flüssigkeit bei 6·75° festen Paraldehyd absetzte. Korrigieren wir nun dieses Resultat mit der neu erlangten Kenntnis, dann kommen wir zum folgenden. Gehen wir mit der Flüssigkeit, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, von höherer nach niedriger Temperatur, und setzen wir voraus, dass diese Flüssigkeit im Gleichgewicht ist mit ihrem Dampf, in welchem dann natürlich auch innerliches Gleichgewicht herrscht, so werden sich beim Sinken der Temperatur die Flüssigkeit der Linie $L_0L_0'L_0''$ und der koexistierende Dampf der Linie $G_0G_0'G_0''$ entlang bewegen[1]).

Hat die Temperatur schliesslich die unäre Schmelztemperatur erreicht, so hat die Flüssigkeitslinie die Schmelzfläche von den Paraldehydmischkristallen in L_1 und der Dampf die hiermit koexistierende Dampffläche in G_1 erreicht, und in diesem Moment scheidet sich fester

[1]) Die in den zwei obersten Durchschnitten angegebenen Linien für die innerlichen isothermen Gleichgewichte zwischen je zwei der drei Stoffe unter Zufügung des dritten sind hier einfachheitshalber als gerade Linien angegeben.

Stoff aus, der, wie einer[1]) von uns schon zeigte, eine Mischkristallphase S_1 ist, welche sich ebenfalls im innerlichen Gleichgewicht befindet. Dieses unäre Dreiphasengleichgewicht kann nur bei einer Temperatur und einem Druck bestehen, so dass wir unterhalb dieser Temperatur Zweiphasengleichgewichte bekommen zwischen festen Phasen und Dampfphasen, beide in innerlichem Gleichgewicht.

Die festen Phasen bewegen sich der Linie $S_1 S_2$ und die Dampfphasen der Linie $G_1 G_2$ entlang.

Eine Vorstellung, welche sich mehr den hier erwähnten Untersuchungen anschliesst, bekommt man, wenn auf den Seitenflächen des Prismas die T-x-Durchschnitte für konstanten Druck, z. B. für eine Atmosphäre, angegeben werden.

Tun wir dies, so bekommen wir auf die APT-Fläche den T-x-Durchschnitt für das pseudobinäre System Acetaldehyd—Paraldehyd, wie dieses von Hollmann gefunden worden ist, nur mit dem Unterschied, dass hier kein Eutektikum gezeichnet worden ist (Fig. 4). Dieser T-x-Durchschnitt ist durch die Schmelzfigur $a\,c\,b\,e\,g\,d\,f$ und durch die Siedelinien $k\,l$ angegeben. Die Temperaturen der

Fig. 5.

[1]) Loc. cit.

wichtigsten Punkte sind in der Zeichnung angegeben, so dass dieser Durchschnitt keine nähere Erklärung braucht.

Auf der Fläche für Paraldehyd—Metaldehyd, der PMT-Fläche, erhalten wir eine mehr komplizierte Figur, weil Metaldehyd unter dem Druck von 1 Atm. sublimiert. Wie hoch dieser Sublimationspunkt liegt, ist infolge der Zersetzung des Metaldehyds in Acet- und Paraldehyd nicht zu bestimmen, weil die Methode, welche bei der Bestimmung des Tripelpunktes angewandt wurde, hier nicht anwendbar ist.

Das einzige, was wir davon in diesem Augenblick sagen können, ist, dass dieser Sublimationspunkt wahrscheinlich wenig unterhalb der Tripelpunktstemperatur liegt, weil der Tripelpunktsdruck wahrscheinlich nicht viel oberhalb 1 Atm. liegt. Der T-x-Durchschnitt von diesem System ist durch $b\,c_2\,n_2\,l\,m_2\,o\,p_2\,e_2\,g_2\,d_2\,f_2$ angegeben.

Die Temperatur des Dreiphasengleichgewichts $S_M + L + G$, angegeben durch die Linie $p_2\,n_2\,m_2$, ist bei sehr schnellem Arbeiten auf 124·3° bestimmt worden, woraus also folgt, dass die siedende, mit Aldehydmischkristallen koexistierende Lösung verhältnismässig wenig Metaldehyd enthält, denn Paraldehyd siedet bei 123·7°. Auf der Vorderfläche, der Fläche für Acetaldehyd—Metaldehyd, haben wir den T-x-Durchschnitt für dieses System durch $a\,c_1\,n_1\,k\,m_1\,o\,p_1\,e_1\,g_1\,d_1\,f_1$ angegeben, der, was den Charakter anbelangt, ganz übereinstimmt mit dem für Paraldehyd — Metaldehyd. Die Temperatur des Dreiphasengleichgewichts $S_M + L + G$ oder, mit andern Worten, den Siedepunkt der Lösung, welcher mit Metaldehydmischkristallen im Gleichgewicht ist, fanden wir bei 21°, also nur 0·2° höher als der Siedepunkt von Acetaldehyd, woraus sich ergibt, dass die Löslichkeit von dieser festen Phase in Acetaldehyd bei 21° äusserst gering ist.

Was nun die wichtigsten Teile der Raumfigur anbelangt, sind diese auch hier wieder verständlicher gemacht durch Durchschnitte, welche im Zusammenhang mit den vorigen keiner Erörterung mehr bedürfen.

Das einzige, was noch eine nähere Besprechung verlangt, ist die Lage von dem unären System im trimolekularen, pseudoternären System.

Hollmann fand für den Siedepunkt des unären Systems 41·6°, und jetzt werden wir annehmen, dass der Durchschnitt $U_1\,V_1\,W_1$ eben für diese Temperatur gilt.

Dieser Durchschnitt ist vollkommen analog dem Durchschnitt UVW, welcher für eine höhere Temperatur gilt. In dem Durchschnitt $U_1\,V_1\,W_1$ sind aber die Punkte des Dreiphasendreiecks so stark nach der Vorderfläche verschoben, dass dieses Dreieck nicht mehr deutlich angegeben werden konnte, was hier jedoch von untergeordneter Bedeutung ist. Die

Punkte, auf die wir in diesem Augenblick die Aufmerksamkeit zu richten wünschen, sind die koexistierenden Phasen, welche sich in innerlichem Gleichgewicht befinden, also die siedende Flüssigkeitsphase L_1 und die Dampfphase G_1.

Hollmann meinte, dass diese Flüssigkeit aus 53·4 Mol-% Paraldehyd und 46·6 Mol-% Acetaldehyd besteht, aber unsere Versuche haben gelehrt, dass diese Flüssigkeit auch Metaldehyd enthält, wenn auch in kleiner Quantität, und dieselbe Bemerkung gilt auch für die Dampfphase G_1.

Fragen wir nun, was wir bei den Temperaturen oberhalb und unterhalb der Siedetemperatur des unären Systems haben, so leuchtet es ein, dass oberhalb dieser Temperatur nur Dampf bestehen kann, und dass also nur Dampfphasen im innerlichen Gleichgewicht möglich sind. Diese Dampfphasen werden in der Raumfigur durch die Linie $G_1 G_0$ angegeben, wovon die Richtung sagt, dass diese Phasen bei Temperaturerhöhung reicher an Acetaldehyd werden. Unterhalb der Siedetemperatur des unären Systems sind natürlich nur Flüssigkeiten im innerlichen Gleichgewicht möglich, so dass von L_1 eine Flüssigkeitslinie nach niedrigerer Temperatur läuft, bis die Schmelzfläche von Paraldehyd in L_2 erreicht wird bei der Temperatur von 6·75°.

Bei dieser Temperatur setzt sich die Mischkristallphase S_2 ab, und von da geht es nach niedrigern Temperaturen der Linie $S_2 S_1$ entlang, welche Kurve die innerlichen Gleichgewichte in den festen Phasen angibt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die an Acet-, Par-, und Metaldehyd beobachteten Erscheinungen vollkommen in Übereinstimmung sind mit der Ansicht, dass die drei beobachteten Aldehyde tatsächlich ein unärtrimolekulares pseudoternäres System bilden, wovon der Zusammenhang hier zum ersten Male theoretisch studiert worden ist.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
17. Jan. 1911.

Über das System Acetaldehyd—Äthylalkohol.

Von

H. L. de Leeuw.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 11.)

Über das Verhalten von Aldehyd mit Alkohol ist fast nichts bekannt. Nur erwähnt Perkin[1]) in einer Abhandlung: „Das magnetische Rotationsvermögen und die Dichte von Chloral, Chloralhydrat und hydratisiertem Aldehyd", dass Alkohol und Wasser bei Mischung mit Aldehyd sich analog verhalten. In beiden Fällen beobachtet man erst einen spontanen Temperaturfall, gefolgt von einer schnellen Temperatursteigerung.

Perkin schreibt nun diese Wärmeabsorption dem physischen Prozess zu, der Mischung (Depolymerisation von Wasser- oder Alkoholdoppelmolekülen), während er die Wärmeentwicklung erklärt durch eine rein chemische Reaktion, die langsame Bildung einer Verbindung. Bei Wasser—Aldehyd waren schon längst Andeutungen für die Existenz von Aldehydhydraten gefunden (z. B. Analogie mit Chloralhydrat). Auch der Ausdehnungskoeffizient von Aldehyd—Wassermischungen, ihre magnetische Rotation, usw. deuten, wie Perkin zeigt, auf eine Verbindung

$$CH_3C\overset{H}{\underset{OH}{}}OH.$$

Dass die Temperatursteigerung beim Mischen von Aldehyd—Wasser durch die Bildung von Verbindungen hervorgerufen wird, ist also zweifellos, und auch beim System Acetaldehyd—Äthylalkohol waren Verbindungen zu erwarten. Eine Andeutung über die Existenz eines Aldehydalkoholats ist zu finden in einer Publikation von O. Jacobson[2]). Er bereitete nämlich den Körper $CH_3C\overset{H}{\underset{Cl}{—}}OC_2H_5$ als erstes Chlorierungsprodukt von Äther. Mit Schwefelsäure erhielt er hieraus Äthylschwefelsäure, Salzsäure und Aldehyd[3]). Bei Behandlung mit Wasser bekam

---

[1]) Journ. Chem Soc. **51**, 826 (1887).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 215 (1871).

[3]) Dieser Zusammenhang mit Aldehyd spricht auch aus einer schon frühern

Jacobson HCl und einen Körper mit Siedepunkt nahe bei 50°, dem er die Struktur $CH_3C{}^{H}_{OH}OC_2H_5$ erteilte, da er sich die Reaktion vorstellte nach dem Schema:

$$CH_3C{}^{H}_{Cl}OC_2H_5 + HOH = HCl + CH_3C{}^{H}_{OH}OC_2H_5$$

zu verlaufen. Er nennt diesen Körper Aldehydalkoholat, da er dieselbe Zusammensetzung hat wie ein blosses Additionsprodukt.

Das einzige bekannte und isolierte Derivat von Alkohol und Aldehyd ist aber kein Additionsprodukt; es ist das Diäthylacetat, das mit Säuren als Katalysator nach der folgenden Reaktion gebildet wird, ganz wie Ester[1]):

$$CH_3C{}^{H}_{O} + 2\,C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3C{}^{H}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Kapitel I.

Über Aldehyd-Alkoholate und Acetalbildung.

Wir sehen also aus dem Vorangehenden, dass 1. nach Perkin beim Mischen ohne Katalysator von Aldehyd und Alkohol wahrscheinlich ein Additionsprodukt gebildet wird; 2. dass auch unter Wasserabspaltung Acetal gebildet werden kann.

Hierbei ist aber zu bemerken, dass die Acetalbildung durch Katalysatoren hervorgerufen wird, so dass sie ohne diese vielleicht gar nicht auftritt. Für eine systematische Untersuchung des Systems Aldehyd—Alkohol war dieses also die erste Frage, welche beantwortet werden musste, da ohne Acetalbildung das System als binär, sonst viel komplizierter, nämlich als quaternär zu betrachten ist. Um dies zu entscheiden, wurden Mischungen von Aldehyd und Alkohol in Glasröhren gebracht, welche darauf zugeschmolzen wurden. Zu verschiedenen Zeiten wurden diese Röhren geöffnet und anhydrisches $CuSO_4$ zugefügt. Das Resultat war, dass Gemische, welche ein Jahr lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt waren, sogar nach 15 Minuten langer Berührung mit $CuSO_4$ dies nicht blau färbten, während das nämliche erhalten wurde mit Mischungen, welche einige Stunden auf 100° erhitzt worden waren.

Bereitung von $CH_3C{}^{H}_{Cl}OC_2H_5$ durch Würtz und Frapolli [Pogg. Ann. 108, 226 (1858)] aus Aldehyd, Alkohol und Salzsäure.

[1]) Auch aus dem schon erwähnten $CH_3C{}^{H}_{Cl}OC_2H_5$ mit $NaOC_2H_5$.

Hiermit war also bewiesen, dass sich kein Wasser abgeschieden hatte, und dass, wenn sich eine Verbindung beim Mischen von Aldehyd und Alkohol bildet, dies kein Acetal, sondern ein Additionsprodukt, ein Aldehydalkohol sein muss.

Bei den hier genannten Versuchen wurde noch eine andere merkwürdige Erscheinung beobachtet, dass nämlich, wenn man die Mischungen längere Zeit mit $CuSO_4$ in Berührung lässt, wohl eine immer mehr zunehmende Blaufärbung auftritt, und dass dies dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das $CuSO_4$ ein Katalysator für die Acetalbildung ist. Deutlich zeigt dies der folgende Versuch, wobei ein Gemisch von 1 Mol Aldehyd und 2 Molen Alkohol mit einer grossen Menge $CuSO_4$ in einige Glasröhren gebracht wurde, die darauf zugeschmolzen wurden. Nach einigen Tagen wurden die Röhren geöffnet, die Flüssigkeit von dem stark blauen $CuSO_4$ filtriert und fraktioniert, wobei eine grosse Menge Acetal isoliert wurde. Hiermit war also eine gute Bereitungsweise von Acetal gefunden, da weder der Alkohol, noch der Aldehyd wasserfrei zu sein brauchen, und das $CuSO_4$, wenn genügend anwesend, das Gleichgewicht immer weiter nach dem Acetal verschiebt.

Kapitel II.

Dichtebestimmungen.

Das bei diesen und folgenden Versuchen gebrauchte Aldehyd wurde erhalten aus reinem Acetaldehyd von Kahlbaum, Siedepunkt 21°, durch zweifaches Destillieren unter Benutzung eines Hempelschen Aufsatzes. Die für jeden Versuch benötigte Quantität Aldehyd wurde jedesmal frisch bereitet.

Der absolute Alkohol wurde erhalten aus technischem absoluten Alkohol durch Sieden mit BaO mit aufrechtstehendem Kühler bis zu intensiver Braunfärbung. Mittels eines Quecksilberverschlusses wurden Kolben und Kühler vereinigt. Am obern Ende des Kühlers befand sich ein zweiter Quecksilberverschluss, worin die zweifach umgebogene Röhre von einem andern Kühler steckte. Der erste Kühler wurde benutzt, bis der Alkohol wasserfrei war; sodann wurde das Wasser aus dem Kühler entfernt und der zweite in Wirkung gesetzt. Mit dem zweiten war mittels eines Gummistopfens die Kappflasche verbunden, worin die Mittelfraktion aufgefangen und bewahrt wurde (siehe die schematische Fig. 1).

In Hinsicht auf die von Perkin (loc. cit.) beobachtete starke Kontraktion beim Mischen von Aldehyd und Wasser war zu erwarten, dass die Kurve der spezifischen Gewichte bei Aldehyd und Alkohol einen

eigentümlichen Charakter zeigen sollte, wegen der grossen Differenz in Dichte der verschiedenen Mischungen, wodurch vielleicht später aus der Kurve mittels Dichtebestimmungen die Zusammensetzung eines Gemisches gefunden werden könnte.

Für die Temperatur dieser Bestimmungen wurde 18° gewählt, da es erwünscht ist, nicht unter der Zimmertemperatur, 15°, zu sein, und der Siedepunkt von Aldehyd 21° ist. Natürlich ist auch bei 18° die Flüchtigkeit des Aldehyds noch sehr gross, weshalb das Sprengel-Ostwaldsche Pyknometer mit gut schliessenden

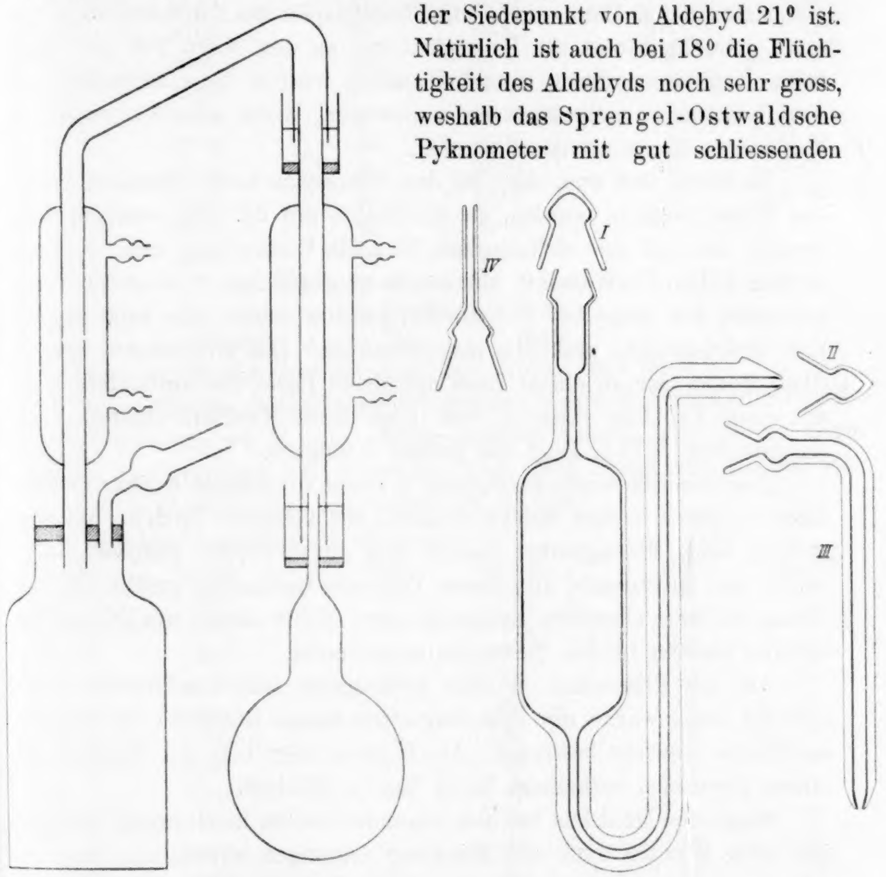


Fig. 1. Fig. 2.

Stöpseln versehen wurde. Die eine Kapillarröhre wurde vertikal, die andere horizontal umgebogen (siehe Fig. 2). Zur Füllung, welche zur Vermeidung von Luftblasen in einem vertikalen Stande geschehen muss, diente eine Zufuhrröhre III mit Schliff, der man jede gewünschte Neigung geben konnte.

Das Pyknometer, das ± 8 ccm enthielt, wurde in einen Thermostaten mit mechanischer Rührung gehängt, dessen Temperatur mittels eines

Toluolregulators konstant gehalten wurde. Da wegen des geringen Wärmeaustausches mit der Umgebung der kleinen Temperaturdifferenz zufolge dieser Regulator nicht gut funktioniert, wurde in den Thermostaten eine kupferne Spirale gebracht, durch die kaltes Wasser floss. Ganz gefüllt wurde das Pyknometer in den Thermostaten gebracht, bis an die Marke untergetaucht und gewartet, bis die Flüssigkeit die Temperatur 18° angenommen hatte. Dann wurde mit Filtrierpapier das horizontale Kapillarende getrocknet und die Flüssigkeit bis an den obern Teil der vertikalen Kapillare entfernt. Schliff II und I wurden dann aufgesetzt und das Pyknometer getrocknet und abgewogen, wobei alle Wägungen auf den leeren Raum reduziert wurden.

Es zeigte sich nun, dass bei den Gemischen keine übereinstimmenden Werte erhalten wurden, da die Dichte mit der Zeit zunahm. Dies deutete also auf eine sich langsam bildende Verbindung, ganz wie beim System Aldehyd—Wasser[1]). Mit einem empfindlichen Dilatometer wurde gemessen, wie lange bei 18° die Kontraktion dauert, also nach welcher Zeit Gleichgewicht praktisch eingetreten ist. Das Dilatometer war ein Glaszylinder, der an einem Ende mit einem Hahn und am andern Ende mit einer Kapillare versehen war. 1 cm dieser Kapillare stimmte überein mit dem 5272·5. Teile des ganzen Volumens.

Das Gemisch wurde abgewogen in einem U-förmigen Gefäss; erst der Alkohol, später in dem andern Schenkel der Aldehyd. Nach der Wägung wurden beide Flüssigkeiten gekühlt und durch Kippen gemischt. Dann wurde das Dilatometer mit einem Teile des Gemisches gefüllt und das Übrige in einer Glasröhre eingeschmolzen. Röhre sowohl wie Dilatometer wurden alsdann in den Thermostaten gebracht.

Als die Flüssigkeit in dem Dilatometer ihren definitiven Stand erreicht hatte, wurde mit dem eingeschmolzenen Gemische das endliche spezifische Gewicht bestimmt. Als Beispiel folgt hier ein Versuch mit einem Gemische, enthaltend 53·36 Mol-% Aldehyd.

Stand des Meniskus bei den folgenden Zeiten in Minuten, nachdem fast zehn Minuten nach der Mischung vergangen waren:

Min.	cm	Min.	cm	Min.	cm
0	74·0	5	61·40	10	52·27
1	71·25	6	59·30	11	50·79
2	68·60	7	57·20	12	49·35
3	66·05	8	55·50	13	48·12
4	63·60	9	53·80	14	46·95

[1]) Da fand Perkin (loc. cit.) z. B., dass ein Gemisch bei Temperatursteigung langsam kleinere Dichte bekam, und die Dichte wieder langsam zunahm, wenn die Temperatur erniedrigt wurde.

Min.	cm	Min.	cm	Min.	cm
15	45·85	31	35·72	47	32·49
16	44·85	32	35·40	48	32·38
17	43·87	33	35·11	49	32·27
18	42·95	34	34·85	50	32·17
19	42·09	35	34·59	51	32·08
20	41·30	36	34·34	52	31·99
21	40·62	37	34·09	53	31·92
22	40·00	38	33·87	54	31·82
23	39·40	39	33·65	55	31·74
24	38·76	40	33·47	56	31·68
25	38·21	41	33·30	57	31·63
26	37·70	42	33·15	58	31·59
27	37·25	43	33·01	59	31·54
28	36·83	44	32·88	60	31·49
29	36·44	45	32·74		
30	36·08	46	32·62		

Nach 75 Minuten bei 30·69 cm
„ 3 Stunden „ 26·50 „
Endstand „ 1 Tag „ 16·60 „

Das spezifische Gewicht war nach einem Tage 0·8716.

Die Differenz der aufeinanderfolgenden Werte gibt die Kontraktionsschnelligkeiten per Minute. Diese nehmen schnell ab, bis sie nach einem Tag praktisch Null geworden sind. Wir bekommen also die folgenden Schnelligkeiten, ausgedrückt in $^1/_{10}$ mm.

Mittlere Schnelligkeit während:

Min.	$^1/_{10}$ mm	Min.	$^1/_{10}$ mm	Min.	$^1/_{10}$ mm
1	275	21	68	41	17
2	265	22	62	42	15
3	255	23	60	43	14
4	245	24	64	44	13
5	220	25	62	45	14
6	210	26	54	46	12
7	200	27	45	47	13
8	180	28	42	48	11
9	170	29	39	49	11
10	153	30	36	50	10
11	148	31	36	51	9
12	144	32	32	52	9
13	123	33	35	53	8
14	117	34	26	54	9
15	110	35	26	55	8
16	100	36	24	56	6
17	98	37	25	57	5
18	92	38	22	58	4
19	86	39	22	59	5
20	79	40	20	60	5

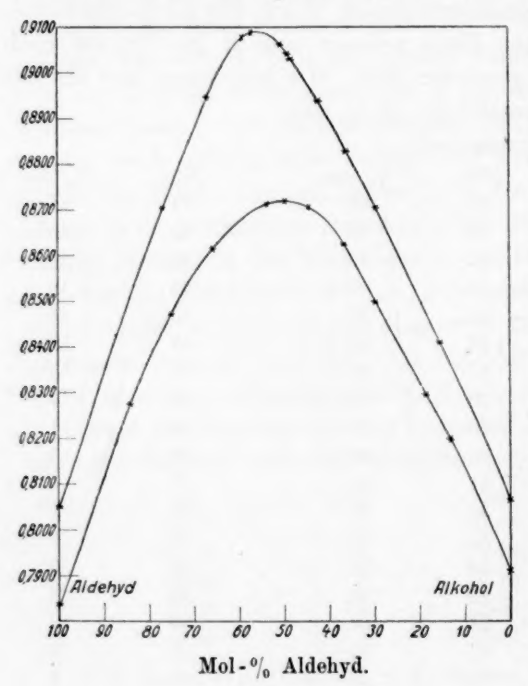
Stellen wir dies graphisch dar, so bekommen wir eine Kurve, die asymptotisch zu der Zeitachse läuft.

Bevor man die Dichte eines Gemisches bestimmte, wurde die Mischung wegen des langsamen Verlaufs der Kontraktion erst während eines Tages in einer zugeschmolzenen Röhre in dem Thermostaten gelassen, wonach die Röhre geöffnet und die Dichte bestimmt wurde.

Das Resultat findet man in folgender Tabelle.

Mol-% Aldehyd	Dichte bei 18°/4°	Mol-% Aldehyd	Dichte bei 18°/4°
100	0·7834	44·56	0·8709
84·28	0·8277	36·50	0·8627
75·08	0·8474	29·70	0·8501
66·86	0·8601	18·48	0·8296
53·86	0·8715	13·02	0·8200
50·32	0·8719	0	0·7907

Graphisch dargestellt, erhalten wir hiermit das Diagramm I von Fig. 3, das also ein deutliches Maximum zeigt bei 50 Mol-%, so dass die Verbindung $CH_3C{H \atop O} . C_2H_5OH$ sehr wahrscheinlich in der Flüssigkeit gebildet wird. Wegen der starken Kontraktion (etwa 10%) bei 50% ist die Kurve auch sehr gut zu benutzen, um durch Dichtebestimmungen Aldehyd-Alkoholgemische zu analysieren, wenn wir nur wissen, welche Komponente im Übermasse anwesend ist; in der Nähe von 50% versagt aber diese Methode.



Mol-% Aldehyd.

Fig. 3.

Später hat Herr P. W. de Lange, cand. chem., die Dichte bei 0° mit demselben Pyknometer bestimmt, nur wurde Schliff I mit Schliff IV vertauscht. Vor jeder Bestimmung wurde das Gemisch einige Tage auf 0° gehalten.

Mol-% Aldehyd	Dichte bei 0°/4°	Mol-% Aldehyd	Dichte bei 0°/4°
100	0·8050	48·3	0·9033
77·4	0·8704	42·0	0·8944
66·7	0·8947	35·5	0·8832
59·1	0·9080	31·1	0·8751
56·9	0·9089	15·7	0·8413
50·3	0·9061	0	0·8063
48·9	0·9044		

Kurve II aus Fig. 3 stellt diese Daten dar. Auch hier haben wir in der Nähe von 50% ein Maximum, deutend auf dieselbe äquimolekulare Verbindung, nur weniger dissociiert, da das Maximum von Kurve I viel flacher ist als bei Kurve II.

Kapitel III.

Siedepunktskurven bei verschiedenen Drucken.

Die Kurven der spezifischen Gewichte deuten also auf das vermutliche Auftreten einer Verbindung von 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Alkohol. Mittels der Siedepunktslinien wurde nun versucht, nähere Beweise zu finden für ihre Existenz und die eventuelle Dissociation in der Flüssigkeit und dem Dampfe.

Zu diesen Bestimmungen diente ein Apparat fast ganz denen von Zawidzki, Hollmann und Aten benutzten ähnlich, nur mit der Differenz (siehe die schematische Fig. 4), dass bei verschiedenen Drucken der Siedepunkt bestimmt und die Zusammensetzung des koexistierenden Dampfes durch Überdestillieren gefunden werden konnte. In der siedenden Flüssig-

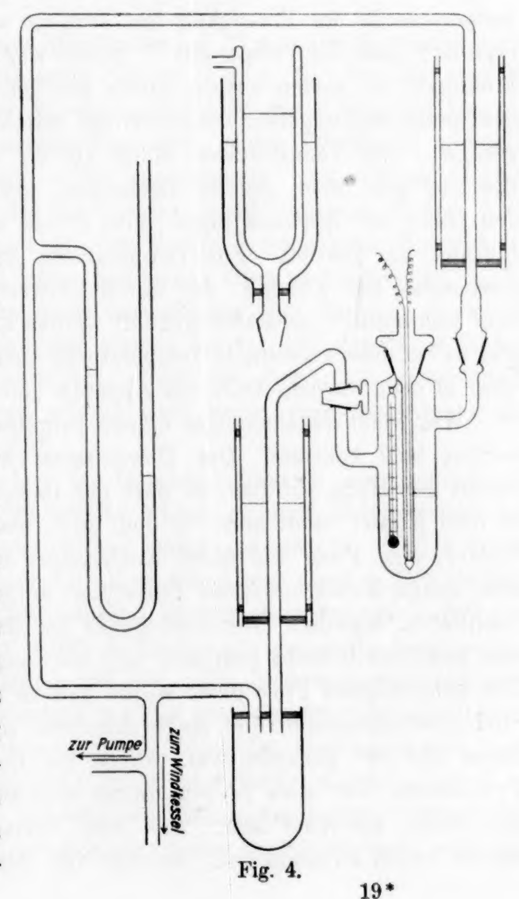


Fig. 4.

keit hing ein kontrolliertes Anschützsches Thermometer mit Fünftelgradteilung. Die Überhitzung, die bei reinem Aldehyd in Glas gut 30° betragen kann, wurde aufgehoben durch eine elektrisch erhitzte, dünne Platinspirale. Später zeigte sich, dass ein sehr kurzes und dünnes Platindrähtchen noch besser funktionierte. Der elektrische Strom wurde geliefert von sechs Akkumulatoren und war durch einen Widerstand so geregelt, dass ein regelmässiges Sieden auftrat; die Stromstärke war dann $1^1/_2$ Amp. Diese elektrische Erhitzung war derart angebracht, dass die warmen, vom heissen Platindraht herrührenden Dampfblasen nicht in Kontakt mit dem Thermometer kommen konnten.

Die Siedepunktskurven wurden bestimmt bei 699, 398 und 97 mm Druck. Jeder Versuch wurde mit 30 bis 50 g Gemisch ausgeführt, das einige Stunden zuvor bereitet war, so dass das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur in der Flüssigkeit fast erreicht war. Das Bad wurde derart reguliert, dass die Temperatur 1° höher war als die innere. Sobald die Flüssigkeit zu sieden anfing, wurde mit der elektrischen Erhitzung der Siedepunkt erst ungefähr bestimmt und hierauf die Temperatur des Bades geregelt. Für Temperaturen höher als die Zimmertemperatur bestand das Bad aus einem grossen Becherglas, gefüllt mit Wasser, das über den Hahn des Apparats ragte. Von 0° bis 15° wurde das Wasser mit Stücken Eis gekühlt. Für Temperaturen unter 0° diente ein kleines Becherglas mit Alkohol, der durch Einwerfen fester Kohlensäure auf eine bestimmte Temperatur gekühlt werden konnte. Ein grosses Becherglas ist bei diesen niedrigen Temperaturen nicht nötig, da der kalte Dampf oben in dem warmen Teile des Apparats sich nicht kondensieren kann.

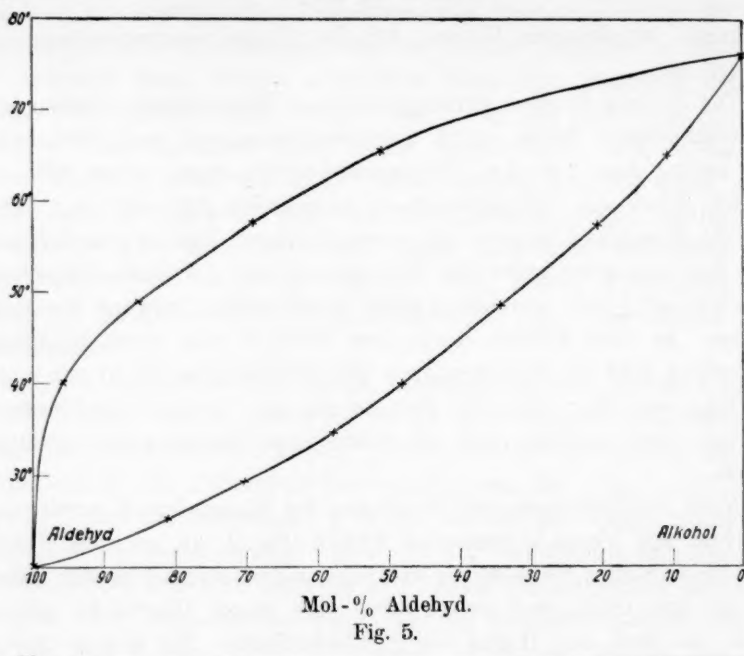
War innen regelmässiges Sieden aufgetreten, dann wurde die Temperatur bald konstant. Das Thermometer wurde dann abgelesen und darauf der Hahn geöffnet, so dass der Dampf überdestillierte und sich in dem Kühler verdichtete, in dem sich, ebenso wie im aufsteigenden Kühler, eine Paste von fester Kohlensäure mit Alkohol befand. Nachdem einige Kubikzentimeter Flüssigkeit aufgefangen waren, wurde die Destillation beendigt. Der Siedepunkt der übriggebliebenen Flüssigkeit war gewöhnlich nicht geändert, und die Steigung übertraf niemals 0·1°. Die aufgefangene Flüssigkeit wurde kalt in eine Glasröhre mit engem Stiel hinübergegossen und eingeschmolzen. Nachdem sie während eines Tages auf 18° gehalten war, wurde die Dichte bestimmt mit einem Pyknometer von etwa 1·5 ccm Inhalt von ähnlicher Konstruktion, wie die früher erwähnte war. Aus dem Verlauf der Dampfkurven war immer leicht zu schliessen, welcher von den beiden aus der Dichtig-

keitskurve abgelesenen Werten für die Dampfzusammensetzung der richtige war.

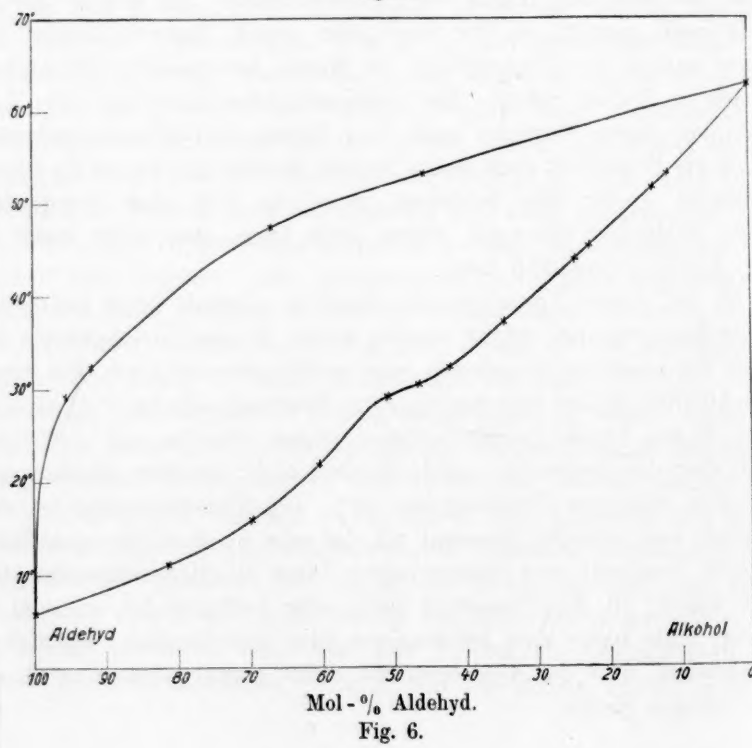
Die in dem Apparat zurückgebliebenen Flüssigkeiten wurden auch zu verschiedenen Malen durch Dichtebestimmungen analysiert, wobei sich zeigte, dass bei den Siedepunktsbestimmungen unter 699 und 398 mm Druck die Zusammensetzung ungeändert geblieben war. Wenn aber die Flüssigkeit längere Zeit unter niedrigem Drucke gesiedet hatte, dann war dies nicht mehr der Fall; einmal war die Zusammensetzung von 26·3 auf 13·6 % gesunken, unter gleichzeitiger Steigung des Siedepunktes. In dem Kühler wurde der Aldehyd also nicht vollständig kondensiert, und die Bestimmungen des Siedepunktes bei 97 mm waren unrichtig, was aber nicht der Fall ist mit den Punkten der Gaskurve, da diese sich beziehen auf bei bestimmten Temperaturen gesättigte Dämpfe.

Neue Bestimmungen der Siedekurve bei 97 mm Druck wurden nun verrichtet mit einem verbesserten Kühler (Fig. 4, II) von der Gestalt eines Dewarschen Gefässes. In den sonst leeren Raum kam der Dampf, welcher nun innen und aussen über eine grosse Oberfläche gekühlt wurde, so dass der Dampf völlig kondensierte. Mit diesem Kühler wurde noch geprüft, ob der Siedepunkt durch längeres Sieden sich änderte zufolge der Ungleichheit der Menge kondensierter Flüssigkeit, die sich im Kühler befand. Der Siedepunkt stieg höchstens 0·1°. Z. B. wurde bei einem Versuche nach dem Sieden fünf Minuten gewartet, so dass die Flüssigkeit nach unten fliessen konnte, und darauf die Siedetemperatur wieder eilig bestimmt, wobei sie sich aber unverändert zeigte. Dichtebestimmungen wiesen auch nach, dass nicht mehr als 0·1 % Aldehyd verdampft war.

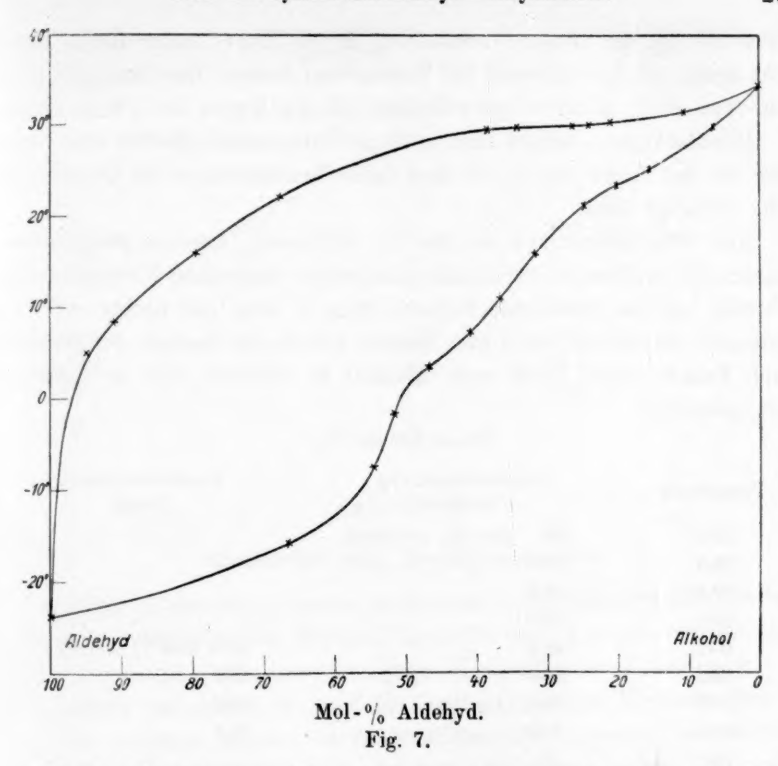
Da bei diesen Versuchen die Gemische niemals lange genug auf die Siedetemperaturen erhitzt worden waren, so dass Gleichgewicht bei diesen Temperaturen eingetreten war, wurde untersucht, ob dies einen beträchtlichen Fehler verursacht. Eine Mischung, die bei 7·2° siedete, (unter 97 mm Druck), wurde während einiger Stunden auf — 80° gekühlt, aber der Siedepunkt wurde dadurch nicht geändert; ebensowenig vermochte dies eine Erhitzung auf 40°. Die Siedetemperatur ist also praktisch viel schneller konstant als das sehr empfindliche spezifische Gewicht. Das geht auch daraus hervor, dass die Siedetemperatur sich nicht ändert, ob die Flüssigkeit ruhig oder heftig siedet, wiewohl in letzterm Falle mehr eben kondensierte (also unverbundene) Flüssigkeit zurückfliesst, und das Gleichgewicht mehr zurückgedrängt wird als beim ruhigen Sieden.



Mol-% Aldehyd.
Fig. 5.



Mol-% Aldehyd.
Fig. 6.



Mol-% Aldehyd.
Fig. 7.

Die drei Siedekurven (Figg. 5, 6, 7) zeigen verschiedenen Charakter; die T, x-Kurve bei 70 cm Druck hat einen ganz normalen Verlauf; in der bei 40 cm bestimmten Kurve befindet sich aber eine Einschnürung bei $\pm$ 50 Mol-%, die auf die nämliche Verbindung deutet, welche schon aus den Dichtekurven folgte, von 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Alkohol. Da der Dampf etwa 95% Aldehyd enthält, ist diese Verbindung bei 29·2° (Siedepunkt unter 40 cm Druck) sehr beträchtlich dissociiert. Diese starke Dissociation ist in schöner Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die höhere Siedekurve auf gar keine Verbindung, also praktisch völlige Dissociation, deutet. Aus den Bestimmungen unter etwa 10 cm Druck folgt wieder die Verbindung 1 Aldehyd—1 Alkohol, noch immer stark dissociiert; aber es ist auch noch eine Einschnürung bei etwa 30% Aldehyd vorhanden, also gibt es auch noch eine zweite Verbindung. Da nun bei Dissociation die Einschnürung sich nicht genau auf der Stelle der Verbindung befindet, ist die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Gewissheit aus der Lage der Unregelmässigkeit abzuleiten; sehr wahrscheinlich ist es eine Verbindung von 1 Mol Aldehyd mit 2 oder 3 Molen Alkohol. Auch hier haben wir starke Dissociation,

stärker als bei der andern Verbindung, da die Kurve unter 40 cm Druck nicht mehr auf die Existenz der Verbindung deutet; nur läuft sie in der Nähe von 30% Aldehyd geradliniger als die Kurve bei 70 cm Druck.

Die Gaskurven zeigen sehr geringe Unregelmässigkeiten und liegen nahe bei der Aldehydseite, so dass beide Verbindungen im Dampfe fast völlig zerfallen sind.

Aus den Siedekurven ist also zu schliessen, dass es zwei Verbindungen gibt, welche bei der Zimmertemperatur bedeutend dissociiert sind, während bei den Siedetemperaturen unter 1 Atm. gar nichts von Verbindungen zu spüren ist. Unter diesem Drucke ist deshalb der Aldehyd durch Fraktionieren leicht vom Alkohol zu trennen, wie es technisch auch geschieht.

Druck 699 mm Hg.

Temperatur	Zusammensetzung Flüssigkeit	Zusammensetzung Dampf
20·1°	100 Mol-% Aldehyd	—
25·3	81·2 „ „	—
29·6	69·7 „ „	—
34·7	57·8 „ „	—
40·1	48·2 „ „	97·4 Mol-% Aldehyd
48·8	34·6 „ „	85·2 „ „
57·7	20·5 „ „	69·2 „ „
65·3	10·8 „ „	51·1 „ „
76·1	0 „ „	—

Druck 398 mm Hg.

Temperatur	Zusammensetzung Flüssigkeit	Zusammensetzung Dampf
5·8°	100 Mol-% Aldehyd	—
11·0	81·2 „ „	—
15·9	69·7 „ „	—
21·9	57·8 „ „	—
29·2	51·5 „ „	95·5 Mol-% Aldehyd
32·3	42·3 „ „	—
37·2	34·6 „ „	91·7 „ „
45·4	22·6 „ „	67·1 „ „
53·2	11·4 „ „	44·5 „ „
62·8	0 „ „	—

Druck 97 mm Hg.

Temperatur	Zusammensetzung Flüssigkeit	Zusammensetzung Dampf
— 23·9°	100 Mol-% Aldehyd	—
— 15·7	66·4 „ „	—
— 7·3	53·8 „ „	—
— 1·8	51·6 „ „	—
+ 3·6	46·5 „ „	—
5·4	—	94·8 Mol-% Aldehyd
7·8	40·9 „ „	—

Temperatur	Zusammensetzung Flüssigkeit	Zusammensetzung Dampf
8·5°	—	91·0 Mol-% Aldehyd
11·1	36·9 Mol-% Aldehyd	—
15·9	31·6 „ „	79·5 „ „
21·2	24·8 „ „	—
22·3	—	67·8 „ „
23·3	20·3 „ „	65·3 „ „
25·1	15·5 „ „	—
27·8	10·2 „ „	—
29·7	—	38·8 „ „
29·9	—	34·3 „ „
30·1	6·9 „ „	24·1 „ „
31·4	—	20·9 „ „
34·3	0 „ „	—

Kapitel IV.

Mischungs- und Reaktionswärmen.

Anlässlich des von Perkin beobachteten thermischen Effektes beim Mischen äquimolekularer Mengen Aldehyd und Alkohol wurden diese Mischungswärmen bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Flüchtigkeit des Aldehyds und die hygroskopischen Eigenschaften des Alkohols nötigten hierzu, einen geschlossenen Apparat zu benutzen, der verfertigt wurde aus einer kleinen kupfernen Büchse, die mittels einer Schraubenmutter geschlossen werden konnte.

Durch eine schräg stehende Wand wurde das Gefäss in zwei Abteilungen geteilt; in der einen wurde Alkohol abgewogen, in der andern der Aldehyd und dann der Apparat geschlossen, worauf er in das Kalorimeter gebracht wurde. Nachdem man so lange gewartet hatte, bis er die Temperatur des Wassers angenommen hatte, wurde er mit Hilfe angebrachter Glasstäbe mehrmals umgekehrt und so die Mischung hervorgerufen, welche natürlich in möglichst kurzer Zeit vollständig sein muss; deshalb war der Apparat so konstruiert, dass nach dem Kippen alles zusammenfloss und durch Zurückbewegen das ganze Gefäss ausgefüllt wurde. Diese Bewegungen des Gefässes machten natürlich einen Rührer überflüssig.

Bei diesen Bestimmungen zeigte sich, dass am Ende das Gemisch eine grüne Farbe hatte. Mit etwas Wasser verschwand diese Farbe total, aber mit Ammoniak war doch Kupfer, wiewohl wenig, anzuzeigen. Die nähere Untersuchung ergab, dass reiner Aldehyd Kupfer sehr stark angriff unter direkter Grünfärbung, wobei, unterm Mikroskop betrachtet,

lange, säulenförmige Kristalle gebildet wurden. Sehr wenig dieser Verbindung genügt, eine starke Grünfärbung hervorzurufen.

Auch aus dem Gewichte des Apparats war es deutlich, dass das Kupfer angegriffen wurde, da nach jedem Versuch das Gewicht fast 10 mg geringer wurde. Um diese Einwirkung zu umgehen, wurde das Gefäss verzinnt. Der Aldehyd blieb nun zwar farblos, aber das Gewicht wies aus, dass auch Zinn mit dem Aldehyd reagierte; ganz wie bei Einwirkung von starken Säuren zeigte das Zinn an der Oberfläche die Kristallstruktur.

Auch fast alle andern Metalle wurden durch Aldehyd angegriffen, Silber aber nicht, so dass beschlossen wurde, den Apparat zu versilbern.

Nun gab es eine andere Schwierigkeit, dass nämlich die Dämpfe von Aldehyd und Alkohol reagieren, da im Kalorimeter vor dem Mischen die Temperatur regelmässig langsam stieg, sogar ein halber Grad über die Zimmertemperatur. Wurde der Apparat gefüllt mit Wasser oder Alkohol, dann wurden diese Wärmeeffekte nicht beobachtet.

Fig. 8.

Um diese zwei Abteilungen zu trennen, nahm man einen dreieckigen Deckel, wobei der rechte Winkel sich auf einen Nagel stützte, während die gegenüberliegende Seite umgeschlagen war, so dass sie bequem auf die Zwischenwand passte. Mit einer silbernen Kette war der Deckel an einer dünnen, versilberten kupfernen Platte befestigt, welche die bleierne Schlussplatte und die Mutterschraube vor Aldehydeinwirkung schützte (Fig. 8).

Vor dem Löten wurden die Kupferteile gewogen zur Berechnung des Wasserwertes. Auch das Gewicht des Lotes war bekannt aus dem Gewicht nach dem Löten. Da der Apparat 199·19 g wog, und sich im Kalorimetergefäss etwa 1 Liter Wasser befand, genügt dieses Bestimmen.

Bei jedem Versuch wurden 30 bis 40 g Alkohol und Aldehyd benutzt. Der Wasserwert hiervon ist noch kleiner als der des kupfernen Gefässes und braucht also auch nicht genau bestimmt zu sein. Deshalb wurde, da die spezifische Wärme des Aldehyds unbekannt ist, der Wasserwert berechnet, als ob alles Alkohol sei. Die spezifischen Wärmen von Aldehyd und Alkohol werden nicht viel verschieden sein, so dass diese Berechnungsweise keinen störenden Fehler verursachen wird. Hierbei muss man beachten, dass durch den langsamen Verlauf der Reaktion diese kalorimetrischen Bestimmungen längere Zeit als andere erheischen, und deshalb ungenauer werden. An der Aldehydseite ver-

läuft überhaupt die Reaktion schneller, und so scheint die Zeit von der Zusammensetzung abhängig zu sein, wiewohl oft Unregelmässigkeiten beobachtet wurden. Das nämliche gilt für die Zeit, welche verläuft, bevor die Verbindungswärme wahrnehmbar wird, und die Temperatur zu steigen anfängt. Meistens sank nach der Mischung die Temperatur sogleich etwa 0·1° und trat erst nach 2 Sekunden Erwärmung auf. Bisweilen aber war diese Erwärmung schon eher aufgetreten, so dass der erste, endotherme Prozess teilweise verdeckt wurde.

Als Beispiel, wie lange ein Versuch dauert, und wie gross die Temperatursteigerungen sind, folgt hier eine Wahrnehmung mit einem Gemische von 49·73 Mol-%.

Das Gewicht des Apparats war 199·19 g, des Gemisches 25·34 g. Der Wasserwert (Kupfer, Eisen, Blei, Glas, Wasser, Quecksilber, Gemisch usw.) betrug 1171·1.

Stand des Thermometers jede halbe Minute angegeben.

15·935	16·360	16·758	16·853
15·936	16·435	16·776	16·854
15·937	16·520	16·800	16·858 Maximum
15·938 Zeit der Mischung	16·570	16·812	16·859
15·884	16·618	16·826	16·860
15·864 Minimum	16·660	16·834	16·861
16·110	16·700	16·840	16·862
16·250	16·740	16·850	

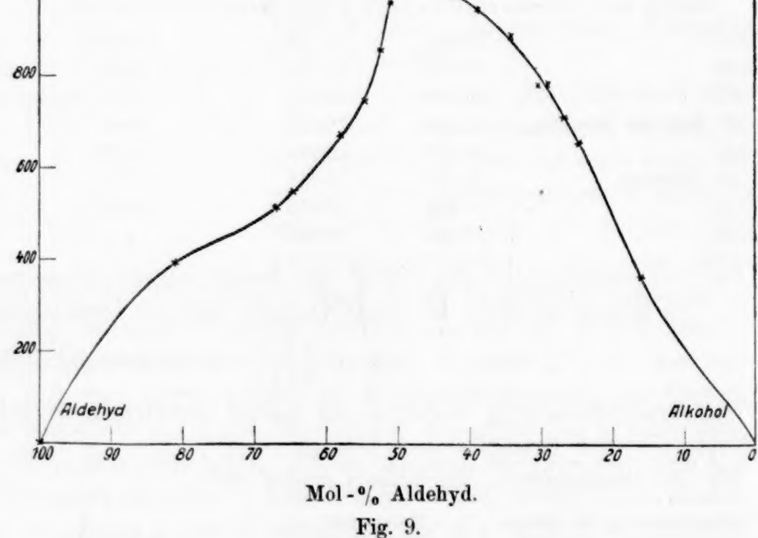
Der Temperaturfall ist also 0·074°, die darauf folgende Steigerung 0·962°. Die Mischungswärme ist deshalb negativ und per Grammolekül Gemisch bei 49·73% Aldehyd 1171·71 $\frac{0·074}{25·84}$ 22·5027 Grammkalorien = 77·21 Grammkalorien[1]), während die darauf entwickelte Verbindungswärme 1000·8 Grammkalorien beträgt.

Für die verschiedenen Mischungen finden wir:

Zusammensetzung des durch Mischen erhaltenen Gemisches in Mol-% Aldehyd	Molekulare Reaktionswärme in Grammkalorien	Endtemperatur
81·10	— 396·2	17·24°
67·17	— 516·2	17·40
64·78	— 554·5	17·46
58·12	— 675·3	17·70
54·70	— 737·1	15·90
52·85	— 859·9	17·26

[1]) Diesen Mischungswärmen kann aber nicht viel Wert zugeschrieben werden, da auch in den ersten Momenten die chemische, exotherme Reaktion auftritt, wodurch die negative Mischungswärme nicht genau zu messen ist.

Zusammensetzung des durch Mischen erhaltenen Gemisches in Mol-% Aldehyd	Molekulare Reaktionswärme in Grammkalorien	Endtemperatur
51·14	— 962·8	16·86
49·73	— 1000·8	18·02
44·22	— 998·2	17·03
42·44	— 980·6	16·54
42·11	— 987·2	15·96
39·06	— 949·5	15·67
34·22	— 897·4	16·20
30·59	— 781·2	16·51
29·10	— 788·5	15·81
27·09	— 711·8	16·33
24·75	— 657·0	16·54
16·21	— 365·5	16·58



Mol-% Aldehyd.

Fig. 9.

Die Kurve (Fig. 9), welche diese Daten darstellen, hat ein Maximum bei 50 Mol-%, während sie weiter noch einen eigentümlichen Charakter zeigt, da der Verlauf links und rechts des Minimums sehr verschieden ist. An der Alkoholseite liegt die Kurve viel höher wie an der andern Seite, ein Beweis, dass an der Alkoholseite noch besondere Wärmeeffekte wirksam sind, welche erklärt werden können durch die Bildung einer alkoholreichern Verbindung.

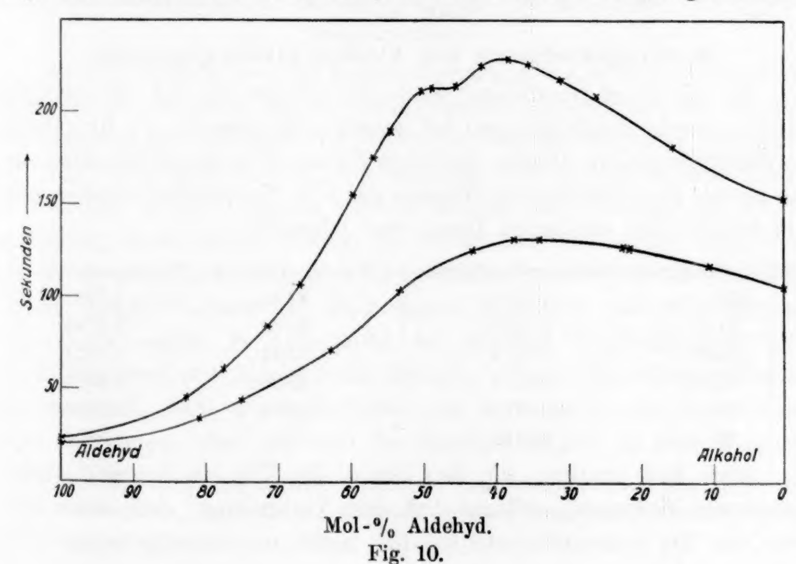
Kapitel V.

Viskosität der Alkohol-Aldehydgemische.

In der schon erwähnten Arbeit von Perkin wird auch die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass Aldehyd-Wassergemische visköser sind, als die Komponenten, was ihm eine Stütze ist für seine Annahme von Aldehydhydrat $CH_3\overset{H}{\underset{OH}{C}}OH$, da ja auch die Glykole sehr sirupartig sind. Im Zusammenhang hiermit wurde nun die Viskositätskurve von Aldehyd und Alkohol bestimmt, zu welchen Versuchen ein Ostwaldsches Viskosimeter diente, das an beiden Enden mit Chlorcalciumröhren versehen wurde. Die zum Ausfluss nötige Zeit wurde mit einem „Stopwatch“ auf $^1/_5$ Sekunde genau gemessen und mit dem spezifischen Gewicht der Mischung multipliziert. Die Versuchstemperatur war 18°.

Mol-% Aldehyd	Ausflusszeiten × Dichte bei 18° Sekunden	Mol-% Aldehyd	Ausflusszeiten × Dichte bei 18° Sekunden
100	20·6	37·45	131·2
81·79	34·0	31·58	130·8
74·98	43·9	22·41	126·4
62·66	70·4	21·58	125·9
53·20	102·9	10·44	116·4
43·15	124·4	0	105·0

Wie aus der graphischen Darstellung (Fig. 10, Kurve I) erhellt, zeigt die Viskosität ein Maximum, und zwar haben wir die grösste Ab-



Mol-% Aldehyd.
Fig. 10.

weichung von den additiv berechneten Werten, etwa zwischen 40 und 50% Aldehyd, vermutlich dem Auftreten der Verbindung zuzuschreiben 1 Mol Alkohol + 1 Mol Aldehyd.

Da die Viskositäten bei niedrigen Temperaturen stark zunehmen, wurden ebenfalls die Zähigkeiten bei Nullgrad bestimmt. Diese Daten verdanke ich, ebenso wie die dabei nötigen Dichten bei der nämlichen Temperatur, Herrn P. W. de Lange.

Mol-% Aldehyd	Ausflusszeiten × Dichte bei 18° Sekunden	Mol-% Aldehyd	Ausflusszeiten × Dichte bei 18° Sekunden
100	23·7	45·4	213·6
83·7	44·5	42·0	224·7
71·5	83·9	38·2	228·8
66·7	106·6	35·5	225·9
59·7	155·6	31·1	216·5
56·9	175·8	26·1	208·4
54·2	188·8	15·7	180·2
50·3	212·2	0	153·3
48·9	212·9		

Kurve II (Fig. 10) stellt diese Bestimmungen graphisch dar. Hier haben wir zwei Maxima für die Abweichungen zwischen den gefundenen und additiven Werten, vermutlich also deutend auf zwei Verbindungen, eine von der Zusammensetzung 1 Mol Aldehyd + 1 Mol Alkohol (wie auch aus der Kurve bei 18°) und eine alkoholreichere Verbindung.

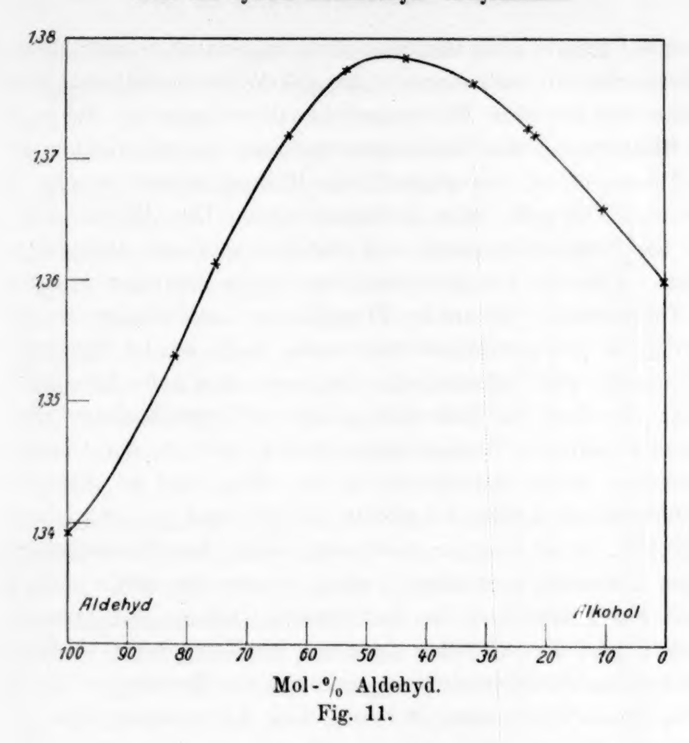
Kapitel VI.

Brechungskoeffizient von Aldehyd-Alkoholgemischen.

Mit denselben Gemischen, womit die Zähigkeiten bei 18° bestimmt wurden, wurde gleichzeitig und bei derselben Temperatur der Brechungskoeffizient bestimmt. Hierzu diente ein Zeiss-Abbesches Refraktometer, das mittels durchströmenden Wassers auf jede Temperatur reguliert werden konnte. Die erhaltenen Daten sind folgende:

Mol-% Aldehyd	Brechungskoeffizient	Mol-% Aldehyd	Brechungskoeffizient
100	1·3392	37·45	1·3784
81·79	1·3538	31·58	1·3764
74·98	1·3614	22·41	1·3727
62·66	1·3718	21·58	1·3720
53·20	1·3775	10·44	1·3660
43·15	1·3790	0	1·3601

Auch hier erhalten wir also (siehe Fig. 11) ein deutlich ausgesprochenes Maximum, deutend auf eine Verbindung, das diese aber, ganz wie die Viskositätskurve bei 18°, nicht unzweideutig zeigt.



Mol-% Aldehyd.
Fig. 11.

Kapitel VII.

Widerstandsthermometer zur Bestimmung von niedrigen und hohen Temperaturen[1]).

Mehr Gewissheit über die Zusammensetzung der beiden auftretenden Verbindungen war nur aus der Schmelzkurve zu erhalten. Da für den Schmelzpunkt von Aldehyd — 118·75°, für den Schmelzpunkt von Alkohol — 117·5° angegeben wird, war also eine sehr niedrig liegende Kurve zu erwarten. Diese Versuche erforderten also viel flüssige Luft, wofür am Anfang dieser Untersuchung die Installation noch nicht fertig war. Zur Bestimmung der niedrigen Temperaturen diente erst ein Thermoelement Kupfer-Konstantan, statt dessen man aber ein Widerstandsthermometer nahm, in Anbetracht der grössern Empfindlichkeit und der Einwirkung von Aldehyd auf Metalle. Dieser Einwirkung konnte man natürlich wohl durch Schützen des Instruments mit einer Glasröhre vorbeugen, aber da dann die Empfindlichkeit zu sehr herabge-

[1]) Bei den in diesem Kapitel erwähnten Versuchen wurde ich unterstützt von Herrn F. Zernike, cand. chem., dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

setzt wurde, konnte diese Methode nicht angewandt werden, und wurde das Thermoelement mit einem Quarzglas-Widerstandsthermometer von Heraeus mit 25 Ohm Widerstand bei 0° vertauscht. Schon bei der ersten Bestimmung des Schmelzpunkts von reinem Alkohol zerbrach dieses Thermometer, das zugleich als Rührer benutzt wurde, zufolge der grossen Viskosität beim Schmelzpunkte. Da Alkohol-Aldehydgemische bei Zimmertemperatur viel visköser sind, als die beiden Komponenten, während sie wahrscheinlich noch niedriger erstarren, ist dieses Thermometer für solche Flüssigkeiten zweifelsohne zu schwach, namentlich da gut gerührt werden muss. Auch ist der Behälter, worin der Platindraht sich befindet, sehr lang, was eine hohe Flüssigkeitssäule erheischt, die aber, der Viskosität zufolge, auf verschiedener Höhe sehr auseinander laufende Temperaturen besitzt, und da der Diameter des Thermometers unten viel kleiner ist wie oben, wird es unmöglich, mit dem Thermometer kräftig zu rühren, sogar nicht in leichtbeweglichen Flüssigkeiten. Es ist weniger erwünscht, neben dem Thermometer einen tüchtigen Rührstock anzubringen, schon wegen der Gefahr der grössern Aussicht auf Zerbrechen des Instruments. Infolge der grossen Empfindlichkeit und der schnellen Annahme der Temperatur ist das Quarzglas-Widerstandsthermometer ausgezeichnet zur Messung der Temperatur von Flüssigkeitsbädern usw., wiewohl diese Instrumente bisweilen sehr beträchtliche Thermoströme zeigen; für genaue Schmelzpunktsbestimmungen, speziell von Mischungen, scheint es mir ungeeignet.

Da man auf eine Bitte an Heraeus, ein Widerstandsthermometer aus gewöhnlichem Glas herzustellen, das unten weiter sei als oben, die Antwort erhielt, dass er solches nicht herstellen könne, versuchte man, selbst ein derartiges Instrument herzustellen, was nach vieler Mühe mit Hilfe des tüchtigen Universitätsmechanikers van Deene gelang.

Hierzu diente eine Glasröhre von 6 mm Diameter (etwa 15 cm lang), woran eine kurze Röhre von 8 mm Diameter angeschmolzen wurde. In diese Röhre wurden gerade unter der Anschmelzungsstelle zwei sehr kleine Löcher geblasen, was geschieht durch Aufblasen in der Flamme.

Alsdann wurde die Röhre mit Ätzgrund bedeckt, worein zwei Schraubwindungen geschnitten wurden, wovon jede bei einer Öffnung anfing. Die Ganghöhe war $^1/_{11}$ cm. Nach dieser Bearbeitung wurde die Röhre geätzt, um einen Einschnitt zu machen, worin der Platindraht festgelegt werden kann.

Nach dem Ätzen wurde der Einschnitt mittels einer heissen Chlor-

ammoniumlösung befreit von dem Kieselfluorkalium und die weite Röhre unten aufgeschnitten (siehe Fig. 12, links). Dann wurden zwei Glaskapillaren in die lange Röhre gebracht, mit Asbestpfropfen geklemmt und oben mit Schellack befestigt, worauf in die beiden Kapillaren zwei Kupferdrähte ($^1/_2$ mm Diameter) geschoben wurden. Nun wurde etwa 80 cm Platindraht von $^1/_{30}$ mm Diameter durch einen elektrischen Strom einige Minuten stark geglüht, so dass er alle Starrheit verlor (sonst zerspringt er beim Überschmelzen), und dann jedes Ende durch die Löcher der Glasröhre gesteckt und unten mit Silberlot an die Kupferdrähte gelötet, worauf jede Lötstelle auf ihren Widerstand untersucht wurde, da oft nur der Borax die beiden Drähte zusammenhielt (Fig. 12, Mitte). Die Kupferdrähte wurden dann etwas weiter als die Löcher zurückgezogen und mit Schellack in den Kapillaren festgekittet, worauf der Platindraht in den Abschnitt gewunden wurde, wobei er, damit keine Krümmungen hineinkämen, beschwert wurde mit einem Gewicht von einigen Grammen. Durch Drehen der horizontal gehaltenen Röhre wand der Draht sich auf, bis eine kleine Litze übrig blieb, die gegen das Glas gedrückt wurde. Mit einer Alkoholflamme wurde die Röhre vorgewärmt, wobei beachtet werden muss, dass der Platindraht nicht durchschmilzt. Nach dem Vorwärmen wurde mit einer Stichflamme die Röhre gerade vor der Litze erhitzt, so dass das Glas erweichte, und der Platindraht darin geklemmt wurde. Da der Platindraht gegen das Glas liegt, wird er hierbei nicht so heiss, dass er schmilzt, nur der freihängende Teil tut dies sehr leicht.

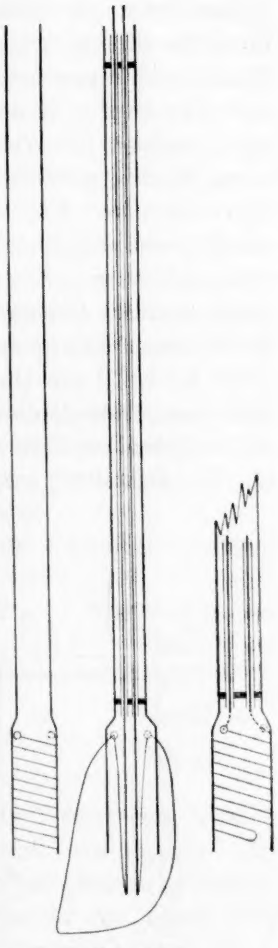


Fig. 12.

Nun wurden sehr dünnwandige Glasröhren gezogen, welche gerade über die Windungen des Platindrahtes geschoben werden konnten und leicht mit dem darunter liegenden Glas zu verschmelzen waren; nur muss man darauf achten, dass keine Luftbläschen übrig bleiben, da sonst das Glas dort leicht zerbricht, und der Platindraht bloss liegt. Nach dem

Überschmelzen wurde das Thermometer unten dicht geschmolzen und die Kupferdrähte ein wenig nach unten geschoben, so dass die innen sitzenden Platindrähtchen nicht mehr gespannt waren und beim Stossen nicht zerbrechen. Die beiden Lötstellen müssen sich auf gleicher Höhe befinden zur Vermeidung von Thermoströmen. Schliesslich wurden die Enden der Kupferdrähte an zwei Polschrauben befestigt, die in einem Stück Ebonit festgeschraubt waren, der an die Glasröhre gekittet wurde. Die in der Weise hergestellten Thermometer waren sehr empfindlich und sehr kurz, z. B. bei einem Widerstand von 80 Ohm bei 0° reichlich 1 cm lang. Der Widerstand wurde gemessen in einer Wheatstoneschen Brücke, gebildet aus einem kontrollierten Widerstandskasten von Hartmann und Braun. Das Galvanometer, das benutzt wurde, war ein d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer von Siemens und Halske, wobei zur bessern Dämpfung das magnetische Feld möglichst stark gemacht wurde. Der Spiegel warf das Bild von einem Glühstift einer Nernstschen Lampe auf eine 6 m lange, geteilte, gebogene Skala, die leicht bis auf 1 mm abzulesen war. Sowohl Galvanometer als Nernstsche Lampe standen sehr fest, so dass horizontale Drillungen so gut wie ausgeschlossen waren.

Die Aufstellung erhellt deutlich aus der Zeichnung (Fig. 13). Die vier

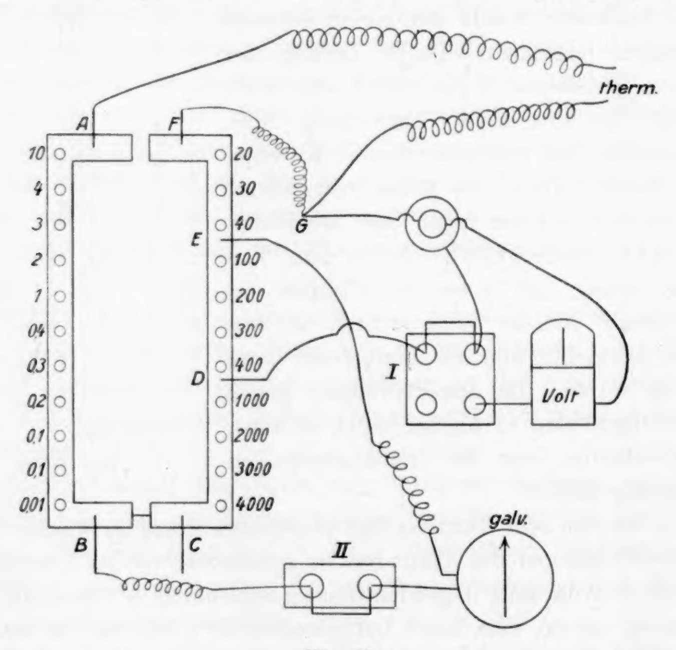


Fig. 13.

Endpunkte der Brücke sind: *F*, *G*, *B* und *D*. *FG* ist eine Rolle dünner Dynamodraht, die gleichen Widerstand hat (etwa 0·6 Ohm), wie die beiden von *A* und *G* nach dem Arbeitstisch ausgehenden Drähte, die dort an das Widerstandsthermometer geschaltet wurden. Dieses Ausgleichen des Widerstands von *FG* geschah dadurch, dass ich *ED* mit *BD* ausglich, wie es später auch immer der Fall war; statt durch das Thermometer wurden dann die beiden Drähte verbunden, indem ich sie nebeneinander in Quecksilber tauchte. Nun wurde der Strom eingeschaltet, worauf der Widerstand *FG* so lange geändert wurde, bis das Bild des Nernstschen Stiftes auf dem Nullpunkt stand. Indem ich dies so gemacht hatte, konnte der Widerstand der Zufuhrdrähte fortwährend ausser Betracht bleiben.

Der Strom wurde geliefert durch einen Akkumulator von 20 Ampèrestunde, der jedesmal mittels des Voltmeters auf seine Spannung kontrolliert wurde. Mit Kommutator I konnte der Strom entweder durch das Thermometer gehen oder durch das Voltameter oder unterbrochen werden.

Kommutator II diente, um zu untersuchen, ob noch Thermoströme darin waren, da, wenn der Strom mittels Kommutator I unterbrochen wurde, durch das Aufheben der Verbindung im Kommutator II das Bild an keine andere Stelle verlegt werden durfte.

Das Thermometer wurde geeicht mit Hilfe der folgenden bekannten Punkte[1]:

	Temperatur	Widerstand in Ohm
Schmelzpunkt Eis	0°	78·540
Schmelzpunkt Quecksilber	— 38·80° (sehr scharf)	66·663
Siedepunkt fester Kohlensäure mit Alkohol (Barometer 761·4 mm)	— 78·3°	54·412
Siedepunkt flüssigen Sauerstoffs (Barometer 760·3 mm)	— 182·8°	20·033

Beim Vergleich mit den Zahlen von Clay[2]) zeigt sich hieraus, dass der Zustand relativ fast ebensoviel abnimmt, wie bei ihm. Der von Clay benutzte Draht zeigte aber eine etwas grössere Abnahme, war also etwas reiner als der meinige. Man braucht sich dessen nicht zu wundern, da er Drähte mit $^1/_{10}$ mm Diameter verwandte; beim Ziehen wird der Platindraht immer unreiner. Der Draht wurde von Heraeus geliefert. Gerade wie Clay war es auch mir unmöglich, durch die drei Punkte 0°, — 78·3° und — 182·8° eine quadratische Kurve zu

[1]) Siehe Ostwald-Luther, Physik.-chemische Messungen, dritte Ausgabe (1910), S. 105.

[2]) Dissertation Leiden, 1908. Versl. Koninkl. Acad. 1907 und 1908.

ziehen, die auch den Punkt von schmelzendem Quecksilber gehörig angibt, weshalb eine graphische Darstellung gemacht wurde, woraus mit Hilfe des Widerstands die Temperatur zu finden war.

Bei den oben erwähnten Eichungen waren die gebrauchten Widerstände im Zweig *ED* und *BD* 1000 Ohm. Bei der Bestimmung, z. B. bei $-38{\cdot}80^0$ waren im Zweig *EF* die Widerstände 30 und 40 Ohm ausgezogen und in *AB* 3 Ohm und 0·3 Ohm. Wurde auch noch 0·01 Ohm Widerstand zugefügt, dann verschob sich das Bild 0·91 cm auf der Latte nach rechts. Das Bild stand 3·37 cm links vom Nullpunkte, so dass der Widerstand im Zweig *BAG* also $\frac{3{\cdot}37}{9{\cdot}1} = 0{\cdot}037$ Ohm kleiner war, wie im Zweig *FGE*, so dass der Widerstand im Thermometer $70 - 3{\cdot}3 - 0{\cdot}037 = 66{\cdot}663$ Ohm[1]) war.

In diesem Fall mit Widerständen von 1000 Ohm ist der Widerstand also etwa $\frac{1000}{2} = 500$ Ohm, so dass, da das Voltage ungefähr 2 ist, die Stromstärke $\frac{2}{500} = \frac{1}{250}$ Amp. ist, und man sich nicht für eine Änderung der Stromstärke während eines Versuches zu fürchten braucht, da die Kapazität des Akkumulators 20 Ampèrestunden beträgt. Die Empfindlichkeit darf man also, was dies betrifft, noch wohl steigern durch Einsetzen anstatt der zwei Widerstände von 1000 Ohm, von zwei Widerständen von 400 oder 300 Ohm; im letztern Falle ist die Empfindlichkeit etwa dreimal vergrössert, so dass 1 Ohm übereinstimmt mit 3 m Bildausschlag auf der Latte. 1 Ohm ist ungefähr 3^{0}[2]), also ist 1^0 etwa 1 m, und da das Bild leicht auf 1 mm genau abzulesen ist, kann man leicht eine Genauigkeit von $0{\cdot}001^0$ erreichen. Für Schmelzpunktsbestimmungen ist dies natürlich unnötig, da die benutzten Eichtemperaturen bei weitem nicht so genau bekannt sind. Für Bestimmungen von Gefrierpunktserniedrigungen ist ein Widerstandsthermometer sehr gut zu benutzen, anstatt eines Beckmannschen Thermometers, das ja wegen des grossen Quecksilberbehälters Temperaturvariationen nicht so schnell anzeigen kann.

Man kann aber, statt die Widerstände *ED* und *BD* zu verkleinern, sie auch vergrössern. Das höchste, was mit einem Kasten zu erreichen

---

[1]) Durch Ausziehen von Widerständen im Zweig *AB* wurde bewiesen, dass die Ausschläge, wenn nicht zu weit, proportional den Widerständen waren, aber doch wurde immer das Bild so nahe wie möglich zum Nullpunkte gebracht und weiter interpoliert.

[2]) Bei dem von mir benutzten Widerstand ($\pm$ 80 Ohm bei Nullgrad).

ist, sind Widerstände von 4000 und 3000 + 1000 Ohm. Will man noch grössere Unempfindlichkeit erreichen, dann muss man zwischen *B* und *C* einen andern Widerstandskasten einsetzen, nachdem der Stopfen zwischen *B* und *C* (also unendlicher Widerstand) ausgezogen ist. Haben wir zwei ähnliche Widerstandskasten, dann können wir jetzt zwei gleiche Widerstände von 11000 und 11000 Ohm erreichen, so dass die Empfindlichkeit sehr abgenommen hat, und 1° etwa 4 cm beträgt, wodurch ein grösserer Temperaturunterschied zu messen ist. Diese Aufstellung wurde benutzt bei der thermischen Bestimmung von Schmelzpunkten und Umwandlungstemperaturen. Als Abszisse dient dann die Zeit, als Ordinate die auf der Latte abgelesene Zahl. Da das Umrechnen auf den Nullstand bei dieser Unempfindlichkeit und eventuell grosser Entfernung von dem Nullpunkte zu ungenau wird, wurde dann nach Beendigung eines Versuchs das Thermometer mit einem Widerstandskasten vertauscht und daraus so viel Widerstand ausgezogen, bis das Bild wieder auf der gewünschten Stelle stand.

Die Widerstände bei 0° und in fester Kohlensäure mit Alkohol wurden nach Verlauf einiger Monate nochmals bestimmt und zeigten sich ungeändert. Namentlich beim Bestimmen der Temperatur des letzten Bades zeigte sich die grosse Empfindlichkeit des Thermometers dadurch, dass beim Aufheben des Instruments aus der Paste von fester Kohlensäure und Alkohol zufolge der schnellen Verdampfung die Temperatur mehrere Grade sank, um danach wieder zu steigen.

Kapitel VIII.

Schmelzkurve Acetaldehyd—Äthylalkohol.

Mit Hilfe des im vorigen Abschnitt beschriebenen Widerstandsthermometers wurde versucht, die Schmelzkurve zu bestimmen. Bei vorläufigen Versuchen zeigte sich schon, dass Gemische von ± 50% nicht freiwillig kristallisieren infolge ihrer grossen Viskosität. Diese ist am kleinsten an der Aldehydseite, weshalb entschieden wurde, mit den aldehydreichen Mischungen anzufangen und mit diesen, nach Kristallisation, durch Impfung die mehr Alkohol enthaltenden Gemische zum Erstarren zu bringen, um darauf mit letztern wieder andere zu impfen. Indem ich von reinem Alkohol ausging, war vielleicht auch ein Teil der Schmelzkurve zu bestimmen. Der Schmelzpunkt von reinem Aldehyd wurde bei —123·3° gefunden. Dass auch hier noch die Viskosität energisches Rühren notwendig macht, zeigt sich aus der folgenden thermischen Bestimmung, wobei ein zu niedriger Wert erhalten wurde.

Das Abkühlen geschah hierbei mittels flüssiger Luft, worin sich eine weite Röhre befand; hierein wurde die Röhre mit Aldehyd gestellt.

Stand des Bildes, alle 15 Sekunden abgelesen:

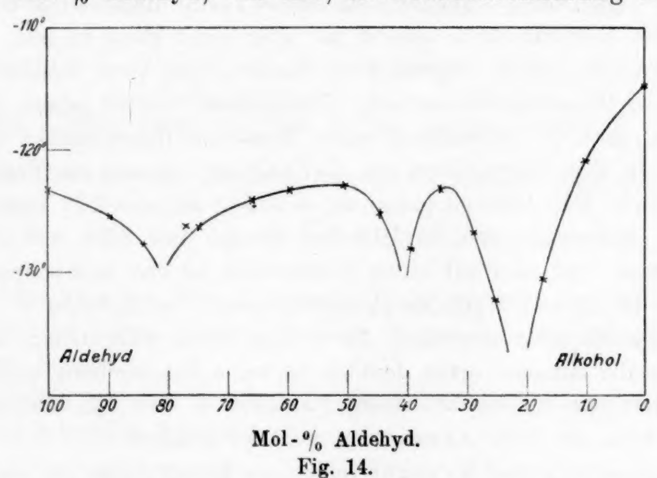
cm		cm	cm		cm
453		258·5	282·4	Maximum	275·6
385		268·5	282·4		270·6
320		275·3	281·8		262·0
275	248·3 niedrigst. Stand	278·3	281·1		252·0
249·5		280·5	280·0		240·5
		281·6	278·3		

Dieser höchste Stand stimmt überein mit — 124°, ist also zu niedrig, doch zeigt sich, dass Aldehyd noch ziemlich leicht erstarrt. Die Gemische mit Alkohol tun dies viel schwieriger; indes gelang es, die Mischungen von 100 bis 74·5°/₀ Aldehyd freiwillig kristallisieren zu lassen, aber alkoholreichere Mischungen mussten geimpft werden. Hierzu wurde ein dicker Rührstab mit scharfen Kanten in die Flüssigkeit von 74·5°/₀ getaucht und diese in flüssiger Luft abgekühlt, so dass eine glasige Masse entstand, die durch heftiges Rühren zermalmt wurde. Sie wurde unter fortwährendem Rühren teilweise aufgewärmt und wieder gekühlt usw., bis endlich Kristallisation auftrat. Dann wurde der Rührstab aus der kristallisierten Flüssigkeit herausgenommen und mit den anhaftenden Kristallen in ein alkoholreicheres, ebenfalls gekühltes Gemisch gebracht und so lange gerührt, bis Kristallisation aufgetreten war. Die Flüssigkeiten waren so viskös, dass sehr oft diese dicken Rührstäbe mit einem Diameter von 5 mm zerbrachen. War das Gemisch kristallisiert, dann wurde der Rührstab entfernt, um damit zu impfen, das Thermometer an dessen Stelle und die Röhre in ein Weinholdsches Vakuumglas gebracht; unten in dem Gefäss befand sich ein wenig flüssige Luft, so dass durch Höher- oder Niedrigerschieben der Röhre die Temperatur des Gemisches zu regulieren ist. Einige Grade unter dem Schmelzpunkte ist die Flüssigkeit so viskös, dass Rühren unmöglich ist, und das Thermometer unbeweglich fest sitzt. Nun wird die Temperatur langsam gesteigert und baldmöglichst gerührt, wobei aufzupassen ist, dass die Kristalle beim Mischen mit den wärmern obern Schichten nicht sogleich schmelzen. Dann wurde die Temperatur bestimmt, wobei alle Kristalle verschwunden waren. Alle Schmelzpunkte wurden mehrmals bestimmt. In der Nähe von 50°/₀ ist die Genauigkeit am geringsten; wiewohl dies natürlich schwierig anzugeben ist, wird sie da meines Erachtens etwa 1° betragen.

Endschmelzpunkte der Aldehyd-Alkoholgemische.

Mol-% Aldehyd	Temperatur	Mol-% Aldehyd	Temperatur
100	— 123·3°	50·73	— 122·3°
90·31	— 125·4	44·53	— 125·3
83·90	— 127·6	39·50	— 128·05
80·19	nicht zu bestimmen, sehr viskös, ± — 132 oder niedriger	34·33	— 123·2
		29·25	— 126·8
77·34	— 126·0	17·32	— 130·6
74·45	— 126·05	9·78	— 120·6
66·01	— 124·3	0	— 114·9
59·70	— 123·5		

Bei der graphischen Darstellung dieser Punkte erhalten wir eine Schmelzkurve mit zwei Maxima (Fig. 14), eins bei 50%, das andere bei 33 Mol-% Aldehyd, was also, in Übereinstimmung mit den



Mol-% Aldehyd.
Fig. 14.

auf andern Wegen bekommenen Resultaten auf die Existenz der beiden Verbindungen deutet:

$$C_2H_4O \,.\, C_2H_6O,$$
$$C_2H_4O \,.\, 2\, C_2H_6O.$$

Beide Verbindungen sind stark dissociiert (siehe auch die Siedepunktskurven), wie der Verlauf der beiden Ästen im höchsten Punkte zeigt.

Wenn, wie im folgenden Kapitel wahrscheinlich gemacht wird, die Verbindung $CH_3C\overset{H}{\underset{O}{}} \,.\, C_2H_5OH$ der Struktur $CH_3\overset{H}{\underset{OH}{C}}OC_2H_5$ zukommt, und sie also optisch aktiv ist (ein asymmetrisches C-Atom ist vorhanden), haben wir hier den Fall von der Bildung eines optisch aktiven Körpers aus zwei inaktiven. Die Gestalt der Schmelzkurve darf sich trotz dieses nicht ändern, da alle übrigen Eigenschaften (Löslichkeit usw.) gleich sind.

Die Gemische auf dem Aste der Verbindung von 33 % Aldehyd waren zum Kristallisieren gebracht mittels Impfen mit Kristallen der Verbindung von 50 Mol-%, so dass also die beiden Verbindungen isomorph sein sollten. Es zeigte sich aber, dass die Mischungen von 34 % und 29 % auch freiwillig erstarrten, also ohne Impfung, und dass die daraus erhaltenen Kristalle, in ein Gemisch von 50 % gebracht, keine Kristallisation hervorriefen, was also doch auf einen Unterschied deutet.

Der Alkohol wurde in festem Zustande erhalten auf die von Guttmann[1]) angegebene Weise, nämlich durch Anwärmen der glasartigen Modifikation. Der auf diese Weise gefundene Schmelzpunkt weicht bedeutend ab von der Angabe von Guttmann, nämlich — 117·3°. Auch die Bestimmung von Ladenburg und Kruegel[2]) stimmt nicht mit meinen Versuchen (— 114·90°), da sie — 111·8° finden. Die Genauigkeit ihrer Bestimmungen scheint mir aber nicht gross zu sein, da sie selbst angeben, nicht begreifen zu können, dass zwei Bestimmungen mit einem Wasserstoffthermometer Unterschiede von 1° gaben. (Clay[3]) gibt an, dass die Genauigkeit eines Wasserstoffthermometers $^1/_{50}$° beträgt.) In den Eichpunkten von Ladenburg ist also ein Fehler von 1° möglich. Für Aldehyd geben sie — 120·6° an, was 2·7° verschieden ist von meiner Angabe; für Alkohol beträgt dies 3·1°, was ziemlich gut stimmt und also auf einen Unterschied in den Eichtemperaturen deutet. Hollmann[4]) gibt als Erstarrungspunkt von Aldehyd — 118·45° an, was noch mehr abweicht. Da er den Punkt wahrnimmt, bei dem die Kristalle kommen (ganz deutlich ist seine Beschreibung nicht), und mit verzinntem Kupfer im Aldehyd arbeitet, so dass Einwirkung stattfinden kann, ist diese Abweichung wohl zu erklären.

Ladenburg und Kruegel finden als Erstarrungspunkt von Äther — 113·0° (mit einem Wasserstoffthermometer — 113·6°), während ich — 116·0° fand, ein Unterschied von 2·9°. Beim Vergleich mit ihnen sind die Differenzen also 2·7, 3·1 und 2·9°; so dass ihre Bestimmungen relativ genau sind, absolut aber nicht.

Kapitel IX.

Struktur der gefundenen Aldehyd-Alkoholate und Acetalbildung.

Aus der Schmelzkurve und den andern studierten Kurven geht u. a. die Existenz der Verbindung von 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Al-

[1]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1037 (1905).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1818 (1899); **33**, 637 (1900).
[3]) Loc. cit.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 129 (1903).

kohol hervor. Versucht wurde nun, zu bestimmen, ob diese Verbindung identisch ist mit den von Jacobson[1]) erhaltenen $CH_3CO{OC_2H_5 \atop OH}$.

Sowohl durch Chlorieren von Äther wie aus absolutem Alkohol und Aldehyd mit Salzsäure wurde von mir der Körper $CH_3C{H \atop Cl}OC_2H_5$ erhalten. Ich bezweckte nun, mittels H_2O, KOH oder feuchten Ag_2O Cl durch OH zu ersetzen und von diesem Produkte z. B. die Dichte oder den Schmelzpunkt zu bestimmen. Es gelang zwar, mit Wasser Salzsäure zu erhalten, aber quantitativ war diese Reaktion nicht durchzuführen. Ein deutlicher Aldehydgeruch war zu spüren, aber der verharzende Einfluss von Salzsäure auf Aldehyd machte es unmöglich, das Experiment zu vollführen. Sehr wahrscheinlich ist es also, dass die Verbindung $OH_3C\overset{H}{\underset{OC_2H_5}{C}}OH$ entsteht, und da Aldehyd freikommt, scheint der gebildete Körper, ebenso wie das additiv gebildete $CH_3C{H \atop O}\cdot C_2H_5OH$, leicht zu dissociieren. Letzterm war bereits aus der Analogie mit Aldehydhydrat $CH_3\overset{H}{\underset{OH}{C}}OH$ die Struktur $CH_3\overset{H}{\underset{OC_2H_5}{C}}OH$ zuzuschreiben, was mit dem vorangehenden mir genügend zu sein scheint, für sehr wahrscheinlich zu halten, dass es identisch ist mit dem von Jacobson erhaltenen Körper.

Nehmen wir dies an, dann ist die Acetalbildung leicht zu erklären aus dem folgenden Schema:

$$CH_3C{H \atop O} + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3\overset{H}{\underset{OH}{C}}OC_2H_5$$

$$CH_3\overset{H}{\underset{OH}{C}}OC_2H_5 + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3\overset{H}{\underset{OH}{C}}OC_2H_5\,.\,C_2H_5OH.$$

Der letzte Körper, der nach meinen Versuchen auch gebildet wird, kann, z. B. im Kontakt mit anhydrischem Kupfersulfat, Wasser abspalten, wodurch Acetal entsteht.

Übersicht der Resultate.

Zum ersten Male wurde ein System, aus organischen Körpern bestehend, phasentheoretisch in vielerlei Richtungen untersucht. Dazu

[1]) Loc. cit.

wurden bestimmt: die Dichten, Siedepunkte, Reaktionswärmen, Viskositäten, Brechungskoeffizienten und die Schmelzkurve. Es zeigte sich, dass zwei Verbindungen existierten, nämlich 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Alkohol und 1 Mol Aldehyd mit 2 Molen Alkohol, welche aus der Schmelzkurve am deutlichsten hervortraten, wiewohl beider Existenz auch aus den andern Kurven folgte. So zeigte die Kurve der spezifischen Gewichte, welche später zur Bestimmung der Zusammensetzung diente, ein ausgeprägtes Maximum bei 50 Mol-$^0/_0$, deutend auf die äquimolekulare Verbindung, die auch aus allen andern Kurven hervortrat, während das Auftreten der zweiten Verbindung nur angedeutet wurde bei den Siedekurven, der kalorischen Kurve, den Viskositätskurven und der Schmelzkurve.

Weiter ist versucht worden, Einblick zu gewinnen, wie bei Temperaturerniedrigung das Gleichgewicht sich in der Flüssigkeit verschiebt, wobei sich zeigte, dass hierdurch die Dissociation zurückgedrängt wird, wie dies ja auch zu erwarten ist wegen der bedeutenden Wärmeentwicklung beim Mischen. Namentlich bemerkenswert ist das Verhalten der Siedekurven, welche sehr empfindlich waren für Temperaturerniedrigungen, durch geringern Druck verursacht, und wobei drei verschiedene Typen erhalten wurden, wovon einer, der bei 70 cm Druck, aus einer Flüssigkeits- und Dampfkurve von normalem Verlauf ohne Komplikationen besteht. Dass keine Verbindung existiert, ist also nicht aus einer normalen Siedekurve zu schliessen.

Auch wurde gefunden, dass bei Anwesenheit von $CuSO_4$ aus Aldehyd und Alkohol Wasser abspaltet, während Acetal entsteht, dessen Bildung leicht durch das intermediäre Auftreten von Aldehydalkoholaten zu erklären ist.

Schliesslich wurde zur Bestimmung der Schmelzkurve ein neues, sehr empfindliches Widerstandsthermometer konstruiert, wodurch es möglich war, eine Schmelzkurve zu bestimmen bei weit niedrigern Temperaturen, als es bisher geschehen war.

Es ist mir angenehm, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Smits für seine wirksame Unterstützung und stetiges Interesse bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu können.

Amsterdam, Anorg.-Chem. Laboratorium der Universität.
Juni 1910.

Studien zur chemischen Affinität. V.

Die Bildung des Kaliumbleisulfats.

Von

J. N. Brönsted.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 11.)

Bei einer Untersuchung über die Affinität der Umwandlung $Na_2SO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2NaCl$ fand ich verschiedene Anomalien, die mich zur Annahme des Vorhandenseins einer Doppelverbindung zwischen Bleisulfat und Kaliumsulfat nötigten. Der Nachweis einer solchen gelingt in verschiedener Weise sehr leicht. Wenn festes Bleisulfat mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumsulfat übergossen wird, so steigt die Temperatur mehrere Grade, und die Konzentration der Lösung wird gleichzeitig vermindert. Eine Kaliumsulfatlösung gibt, mit Bleinitratlösung gefällt, eine ganz andere Wärmetönung als Natriumsulfat unter den nämlichen Bedingungen usw. Das Salz ist nun auch früher von mehrern Forschern[1]) erwähnt und insbesondere von Barre[2]) in bezug auf die mit Wasser eintretenden Gleichgewichte untersucht worden.

I. Gleichgewicht mit Wasser.

Wie zu erwarten, wird das Doppelsalz von Wasser zersetzt, während eine starke Kaliumsulfatlösung damit im Gleichgewicht ist. Es muss daher eine Kaliumsulfatkonzentration geben, bei der das Doppelsalz mit Lösung und festem Bleisulfat im Gleichgewicht ist. Diese Umwandlungskonzentration habe ich bei $t = 22{\cdot}0^0$ bestimmt durch Schütteln von Doppelsalz mit Wasser bis zum Eintritt des Gleichgewichts und Analyse der Lösung durch Bestimmung des spezifischen Gewichts. Tabelle 1 enthält die bei bekannter Konzentration gefundenen spezifischen Gewichte.

---

[1]) Becquerel, Compt. rend. **63**, 1 (1866); Ditte, Ann. Chim. Phys. [5] **14**, 190 (1878); J. Fox, Journ. Chem. Soc. **95**, 878 (1909).

[2]) Compt. rend. **149**, 292 (1909).

Tabelle 1.

c	$d^{22\cdot0}_{22\cdot0}$
0·8700	1·00689
0·6960	1·00549
0·5220	1·00410
0·3480	1·00268
0·1740	1·00131

c bedeutet g in 100 ccm Lösung bei 18°. Für die Gleichgewichtskonzentration erhielt ich folgende Werte des spezifischen Gewichts:

1.	1·00306
2.	1·00307
3.	1·00308
Mittel	1·00307

In den drei Versuchen wurden jedesmal 30 ccm Flüssigkeit angewandt. 1. wurde erhalten nach Rotation von 1 g Doppelsalz mit Wasser in 20 Stunden, 2. und 3. nach Rotation von bzw. 2 und 4 g Bleisulfat mit 0·05-mol. Kaliumsulfat in 2, bzw. 4 Tagen. Das Gleichgewicht war also eingetreten. Die entsprechende Konzentration ist $c = 0{\cdot}396$ g in 100 ccm Lösung oder $c = 0{\cdot}0227$ molar.

Ähnliche Versuche bei 0° ergaben $c = 0{\cdot}0195$ g in 10 ccm Lösung oder $c = 0{\cdot}0112$ molar als Mittel dreier übereinstimmender Bestimmungen.

Wie unten gezeigt werden soll, sind diese Ergebnisse mit verschiedenartigen elektromotorischen Messungen in bester Übereinstimmung, und man ist dann wohl berechtigt, zu schliessen, dass die von Barre angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen, die sehr viel höher sind als die von mir gefundenen, durch irgendwelche Fehler entstellt worden sind.

Die Formel des Doppelsalzes ist nach der Analyse $K_2SO_4 . PbSO_4$, was auch von frühern Forschern gefunden ist. Aus festem Bleisulfat hergestellt oder aus Kaliumsulfatlösungen und Bleinitrat ausgefällt, stellt es ein weisses, feinkristallinisches, dem Bleisulfat sehr ähnliches Pulver dar. Der ungewöhnlich kleinen Zersetzungskonzentration entsprechend, ist die Verbindung sehr stabil und wird statt des Bleisulfats immer ausgefällt werden, wenn die Flüssigkeit mehr als ca. 0·4 °/₀ Kaliumsulfat enthält. Wenn andere Sulfate oder Schwefelsäure anwesend sind, wird der zur Abscheidung notwendige Gehalt an Kaliumsalzen sicher um einen bedeutenden Betrag vermindert werden, ein Verhalten, das auch bei der analytischen Bestimmung des Bleis als Sulfat nicht unberücksichtigt bleiben darf.

II. Elektromotorische Bestimmung der Bildungsaffinität.

Den Ketten, die zur elektromotorischen Messung der Bildungsaffinität zusammengestellt wurden, liegen ganz dieselben Betrachtungen zugrunde, die jüngst bei der Messung von Ammoniumbleichlorid mitgeteilt wurden. In einem Teilelement wurde Bleisulfat aus einer Bleiamalgam- und einer Sulfatelektrode gebildet, im zweiten trat eine weitere elektromotorische Addition hinzu. Die Zusammenstellung war somit die folgende:

$$Pb \left| PbSO_4 \right| Hg_2SO_4 . Hg - Hg . Hg_2SO_4 \left| \begin{matrix} K_2SO_4 . PbSO_4 \\ K_2SO_4 \end{matrix} \right| Pb,$$

wo alle Salze in kristallinischem Zustande neben der gesättigten Lösung zugegen sind.

Im ersten Elemente, dessen E. K. theoretisch unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung ist, wurden Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentration verwendet. Kaliumsulfat lässt sich natürlich auch benutzen, wenn der Gehalt kleiner als der der Gleichgewichtslösung entsprechende gewählt wird, worüber unten Näheres mitgeteilt werden soll. Die Lösung im zweiten Elemente ist gesättigte Kaliumsulfatlösung, und auch hier wird der Zusatz von indifferenten Fremdstoffen für die E. K. von keinem Einfluss sein.

Mit den beiden Elementtypen wurden mehrere Versuchsreihen ausgeführt. Die Natriumsulfatelemente, die zunächst besprochen werden sollen, stellten sich sehr schnell ein. Gewöhnlich in einigen Stunden erhielt ich übereinstimmende Werte, die dann wochenlang konstant blieben. Die thermodynamische Forderung der Unabhängigkeit der E. K. von der Konzentration zeigt sich bei 22° aufs genaueste erfüllt, wie aus den nachfolgenden Tabellen, die die Ergebnisse sämtlicher Messungen mit Natriumsulfatelementen enthalten, hervorgeht.

Tabelle 2.
(Versuchsreihe A).

Z	t	1	2	3	4	Mittel
1	22·0	0·9563	0·9562	0·9560	0·9564	0·9562
2	22·0	0·9563	0·9559	0·9559	0·9560	0·9560
3	22·0	0·9563	0·9560	0·9561	0·9564	0·9562
4	22·0	0·9561	0·9563	0·9560	0·9562	0·9562
5	22·0	0·9561	0·9564	0·9561	0·9564	0·9562
6	22·0	0·9562	0·9563	0·9561	0·9563	0·9562
7	60·3	0·9548	0·9549	0·9554	0·9554	0·9551
8	60·3	0·9548	0·9549	0·9554	0·9554	0·9551

Z gibt die Zeit in Tagen an nach der Herstellung der Elemente, t die Temperatur, 1 und 2 sind Elemente mit gesättigter, 2 und 4 mit

$^1/_2$-norm. Natriumsulfatlösung. Die Übereinstimmung bei 22·0° ist eine praktisch vollständige. Bei 60·0° sind die Elemente mit verdünnter Lösung merklich zu gross.

In einer neuen Versuchsreihe mit $^1/_2$-mol. Natriumsulfatlösung wurde folgende E. K. gemessen.

Tabelle 3.

(Versuchsreihe B).

t	1	2	3	4	Mittel
22·0	0·9562	0·9562	0·9562	0·9562	0·9562
61·2	0·9559	0·9554	0·9555	0·9553	0·9555

Schliesslich erhielt ich durch Messung von vier Elementen mit gesättigter Lösung (1, 2, 3 und 4) und zwei Elemente (5, 6) mit etwa $^1/_2$-molarer die Werte:

Tabelle 4.

(Versuchsreihe C).

t	1	2	3	4	5	6	Mittel
21·8	0·9559	0·9558	0·9560	0 9559	0·9559	0·9560	0·9559
50·2	0·9548	0·9548	0·9549	0·9548	0·9551	0·9551	0·9548
73·2	0·9538	0·9539	0·9539	0·9538	0·9544	0·9544	0·9539
100·1	0·9530	0·9530	0·9530	0·9530	0·9543	0·9543	0·9530

Wir sehen hieraus noch deutlicher als in Versuchsreihe A, dass die E. K. bei niedriger Temperatur von der Konzentration unabhängig ist, dass aber bei steigender Temperatur steigende Unterschiede auftreten. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die „gesättigten" Elemente, deren Temperaturänderung eine durchaus lineare ist — während die Temperaturänderung der „verdünnten" mit steigender Temperatur stark abnimmt —, als richtig angesehen werden müssen, und dass die bei höherer Temperatur auftretenden Unterschiede mit Nebenreaktionen in der verdünnten Lösung durch die vergrösserte Löslichkeit der Depolarisatoren erklärt werden müssen. Bei der Wichtigkeit dieser Frage ist eine genauere Untersuchung erforderlich.

Die Ergebnisse der Messungen können durch folgende Ausdrücke wiedergegeben werden:

$$\pi = 0{\cdot}9562 - 0{\cdot}000036\,(t - 22) \qquad \text{(A)}$$

$$\pi = 0{\cdot}9562 \text{ (bei } t = 22{\cdot}0^\circ) \qquad \text{(B)}$$

$$\pi = 0{\cdot}9559 - 0{\cdot}000037\,(t - 22) \qquad \text{(C)}$$

oder im Mittel:

$$\underline{\pi_1 = 0{\cdot}9561 - 0{\cdot}000037\,(t - 22)}.$$

Die Kaliumsulfatelemente wurden sowohl mit Bleisulfat als mit Doppelsalz dargestellt. In beiden Fällen, aber besonders im ersten,

stellten sich die E. K. sehr langsam ein. Bei den endgültigen Messungen, die mit fertiggebildetem Doppelsalz ausgeführt wurden, zeigte sich eine konstante E. K. nach drei bis vier Tagen. In Tabelle 5 gebe ich einige Zahlen an, die ich mit Elementen mit Bleisulfat erhielt, in welchen wahrscheinlich die langsame Umwandlung des letztern in Doppelsalz die allmähliche Steigung der E. K. verursacht.

Tabelle 5.

Z	1	2	3	4
1	1·0409	1·0409	1·0406	1·0420
2	1·0443	1·0441	1·0447	1·0449
4	1·0464	1·0464	1·0465	1·0465
5	1·0470	1·0470	1·0470	1·0470
6	1·0474	1·0473	1·0473	1·0473

Da die Möglichkeit einer Einwirkung der gesättigten Kaliumsulfatlösung auf das Merkurosulfat nicht ausgeschlossen war, wurde das Element in zwei Halbelemente geteilt und jedes von diesen gegen eine Normalelektrode gemessen. Es erwies sich aber dadurch, dass die zeitliche Änderung nur der Bleielektrode angehörte.

In den Tabellen 6 und 7 sind die endgültigen Messungen angegeführt. Die Zahlen sind hier erst notiert nach Eintreten völliger Konstanz der E. K. Wenn die konstante E. K. bei niedriger Temperatur erreicht ist, so stellen sich übrigens die Elemente bei höherer Temperatur schnell ein, was für die genaue Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von Bedeutung ist.

Tabelle 6.
(Versuchsreihe D).

t	1	2	Mittel
22·0	1·0474	1·0478	1·0476
61·4	1·0438	1·0438	1·0438
95·0	1·0407	1·0407	1·0407

Tabelle 7.
(Versuchsreihe E).

t	1	2	3	2	Mittel
21·8	1·0484	1·0481	1·0484	1·0483	1·0483
50·2	1·0460	1·0458	1·0459	1·0459	1·0459
73·2	1·0432	1·0432	1·0432	1·0432	1·0432
100·1	1·0403	1·0403	1·0403	1·0403	1·0403

Hieraus ergibt sich:

$$\pi = 1{\cdot}0476 - 0{\cdot}000097\,(t - 22) \qquad \text{(D)}$$

$$\pi = 1{\cdot}0484 - 0{\cdot}000102\,(t - 22) \qquad \text{(E)}$$

und im Mittel, indem wir der Messungsreihe E, die mit einer grössern Zahl von Elementen und über ein grösseres Temperaturgebiet durchgeführt worden ist, das doppelte Gewicht beilegen:

$$\underline{\pi_2 = 1{\cdot}0481 - 0{\cdot}000100\,(t-22).}$$

Der elektromotorisch wirksame Vorgang in den Kaliumsulfat- und Natriumsulfatelementen wird ausgedrückt durch die Gleichungen:

$$Pb_{\text{Amalgam}} + Hg_2SO_{4\,\text{kr.}} + K_2SO_{4\,\text{kr.}} \rightarrow K_2SO_4 \,.\, PbSO_{4\,\text{kr.}} + 2\,Hg$$

und:

$$Pb_{\text{Amalgam}} + Hg_2SO_{4\,\text{kr.}} \rightarrow PbSO_{4\,\text{kr.}} + 2\,Hg,$$

und der Unterschied dieser beiden Vorgänge:

$$K_2SO_{4\,\text{kr.}} + PbSO_{4\,\text{kr.}} \rightarrow K_2SO_4 \,.\, PbSO_{4\,\text{kr.}},$$

durch den ja eben die Bildung des Doppelsalzes ausgedrückt ist, wird somit durch die Differenz der E. K. gemessen. Wir finden also die Bildungsaffinität, elektromotorisch ausgedrückt:

$$\underline{\pi = 0{\cdot}0920 - 0{\cdot}000063\,(t-22),}$$

oder in Kalorien für ein Mol:

$$\underline{A = 4240 - 2{\cdot}9\,(t-22).}$$

III. Kryoskopische Bestimmung der Bildungsaffinität.

Die differentiale Lösungsaffinität A_1 des Kaliumsulfats kann aus der entsprechenden Affinität A_2 des Wassers mittels der Gleichung:

$$x \cdot \frac{dA_1}{dx} + (1-x)\,\frac{dA_2}{dx} = 0$$

berechnet werden. In bezug auf die Ableitung und Anwendung dieser Gleichung sei auf frühere Arbeiten[1]) verwiesen.

Die A_2-Kurve ist bei Lösungen des Kaliumsulfats mit grosser Genauigkeit aus den kryoskopischen Daten zu bestimmen. Die Kristallisationsaffinität des Wassers berechnet sich für 1 g nach dem Ausdruck:

$$A = -\,U_0\,\frac{T-T_0}{T_0} - (c_1 - c_2)\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right],$$

wo $U_0 = 79{\cdot}96$, $c_1 - c_2 = 0{\cdot}5$, $T_0 = 273$ und $T_0 - T = t$ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, und dieser Ausdruck kann, wenn $t < 2$, auf den folgenden, auf ein Mol bezogenen, vereinfacht werden:

$$A = \left[79{\cdot}96\,\frac{t}{273} - 0{\cdot}0025\,t\right] 18{\cdot}02\,.$$

Wenn die Verdünnungsaffinität wie hier gegen die Lösungsaffinität sehr klein ist, können wir aus diesem Ausdruck, der ja neben der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 642, 654 (1908); **68**, 710 (1910).

Kristallisationsaffinität auch die Lösungsaffinität bei der Temperatur und der Konzentration des Gefrierpunkts darstellt, die Lösungsaffinität bei 0° finden, da die A-Werte offenbar der Temperatur einfach proportional sind. Also:

$$A_2 = \left[79.96 \frac{1}{273} - 0.0025\right] 18.02 \frac{273\,t}{273 - t}$$

$$A_2 = \frac{1429}{273} \cdot \frac{273\,t}{273 - t}$$

$$A_2 = 5.235\,t - 0.0192\,t^2.$$

Wenn $t < 2$, können wir statt dieses Ausdrucks mit genügender Genauigkeit schreiben:

$$\underline{A_2 = 5.244\,t.}$$

Nun lässt sich die molare Depression Δ, über welche ein grosses Versuchsmaterial vorliegt[1], folgendermassen ausdrücken:

$$\frac{t}{c} = \Delta = 3.41 - 0.4386 \ln c - 0.0217 (\ln c)^2,$$

eine Gleichung, die zwischen $c = 0.01$ und $c = 0.5$ Mol in 1000 g Wasser gültig ist, und diese in Verbindung mit der Gleichung für A_2 gibt ja eine Relation zwischen A_2 und der Konzentration bei 0°, d. h. die A_2-Kurve bei dieser Temperatur.

Die Rechnungen können in folgender Weise ausgeführt werden. A_2 differentiiert gibt:

$$\frac{dA_2}{dc} = 5.244 \left[\Delta + c \frac{d\Delta}{dc}\right],$$

wo:

$$c \frac{d\Delta}{dc} = -0.4386 - 0.0434 \ln c.$$

Also finden wir:

$$\frac{dA_2}{dc} = 5.244 [2.971 - 0.4820 \ln c - 0.0217 (\ln c)^2].$$

Statt der oben angeführten Grundgleichung benutzen wir die Form:

$$c \frac{dA_1}{dc} + 55.5 \frac{dA_2}{dc} = 0,$$

und es ergibt sich somit:

$$\frac{dA_1}{dc} = -\frac{55.5}{c} \cdot \frac{dA_2}{dc}$$

und durch Integration:

[1]) Siehe z. B. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 485.

$$A_1 = -55{\cdot}5 \,.\, 5{\cdot}244 \int \left[2{\cdot}971 \frac{dc}{c} - 0{\cdot}4820 \ln c \frac{dc}{c} - 0{\cdot}0217 (\ln c)^2 \frac{dc}{c} \right].$$

oder:

$$A_1 = -291{\cdot}0\,[6{\cdot}841 \log c - 1{\cdot}278 (\log c)^2 - 0{\cdot}0888 (\lg c)^3] + k\,.$$

Setzen wir nun in diesen Ausdruck den Wert der Sättigungskonzentration[1]) $c = 0{\cdot}423$ und der Gleichgewichtskonzentration $c = 0{\cdot}0112$ (siehe Kapitel I) ein, so ergeben sich zwei Werte, deren Differenz gleich der Bildungsaffinität ist:

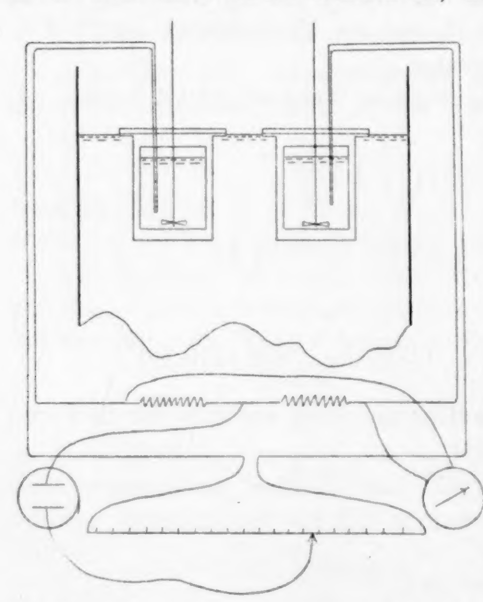
c	A_1
0·423	782 + k
0·0112	5109 + k
Differenz	4327

Die Bildungsaffinität, kryoskopisch bestimmt, beträgt also bei 0° für ein Mol abgerundet:

$$A = 4330 \text{ Kal.}$$

IV. Die Wärmetönung.

Da die Wärmetönung der kristallinischen Bildung des Doppelsalzes wohl kaum direkt messbar ist, habe ich sie aus der Differenz der Bildungswärme des Doppelsalzes aus festem Bleisulfat und gelöstem Kaliumsulfat und der Präzipitationswärme des Kaliumsulfats bestimmt. Erstere Wärmetönung ist gleich dem Unterschiede der Fällungswärme vom Doppelsalz und Bleisulfat.



Die Messungen wurden mit einem **Doppelkalorimeter** folgender Konstruktion ausgeführt (siehe nebenstehende Figur). Zwei grosse Kalorimeter aus Messing, innen verzinnt und mit einem Volumen von etwa 3·5 Liter, waren in einem grossen Thermostaten mit Wasser von Zimmertemperatur angebracht. Die äussern Kalorimetergefässe waren bis zu den Deckeln, die aus dicken Messingplatten bestanden,

[1]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 546.

untergetaucht und hatten demgemäss stets die gleiche, annähernd konstante Temperatur. Die innern Gefässe, in denen die zu messenden Reaktionen sich abspielten, waren mit Rührern und zwei Platin-Quarzwiderstandsthermometern versehen. Die Thermometer nebst zwei Manganinwiderständen und einer 1 m langen Messbrücke aus Konstantandraht waren mit einem Trockenelement und einem Galvanometer zu einer Wheatstoneschen Kombination zusammengebaut, in der Weise, dass die Widerstandsänderungen der Thermometer, nach Einstellung auf Stromlosigkeit in der Galvanometerbrücke, direkt auf der Messbrücke ablesbar waren.

Der Widerstand des Konstantandrahts betrug etwa 0·27 Ohm, die übrigen vier Widerstände je ca. 50 Ohm. Die Verschiebung von 0·1 mm auf der Messbrücke entsprach etwa $^1/_{4000}{}^0$ und war noch am Galvanometer beobachtbar. Die Lötstellen verschiedener Metalle waren, wenn nötig, in Ölbädern angebracht, und Thermokräfte messbarer Grösse traten bei den Versuchen nicht auf.

Das Galvanometer war ein Einthoven-Edelmannsches Saitengalvanometer. Wegen der ausserordentlichen Schnelligkeit, mit welcher der Ausschlag in diesem Instrument erfolgt, ist es für solche Messungen sehr geeignet. Es wurde ein Golddraht von 100 Ohm Widerstand als beweglicher Faden angewandt, und die Empfindlichkeit war mit diesem Draht etwa 10^{-8} Amp.

Bei dieser kalorimetrischen Anordnung wird offenbar der Temperaturunterschied der beiden Kalorimeter direkt gemessen, und sie eignet sich daher im besondern zur Messung von Vorgängen, die als Differenz zweier anderer Vorgänge betrachtet werden können. Wenn die beiden Kalorimeter auf gemeinsame Temperatur gebracht worden sind, so erfolgt selbst nach Verlauf von einer Stunde, und wenn die Temperatur des Thermostaten um mehr als 0·1° geändert worden ist, kein Ausschlag am Galvanometer. Das Doppelkalorimeter besitzt keinen Gang in der Vorperiode. Wenn die kalorimetrische Reaktion eine schnelle ist, lässt sich die Korrektion, die von dem Gang in der Nachperiode bedingt ist, auf wenige ‰ reduzieren und ist überdies wegen eines streng linearen Verlaufs der Temperaturänderung genau zu bestimmen.

Zuerst bestimmte ich die Bedeutung des Ausschlags an der Messbrücke durch Zufuhr einer bekannten elektrischen Energie. Der Strom von einer grossen Akkumulatorenbatterie wurde durch eine in dem einen Kalorimeter angebrachte Manganinspirale geleitet, und die Wärme aus der Stromzeit, der Spannung und dem Widerstande berechnet. In

zwei Versuchen, bei welchen beide Kalorimeter mit 3000 g Wasser beschickt waren, wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 8.

Θ	π	Q	Δm	$\frac{Q}{\Delta m}$
388·4	11·515	472·9	5·52	85·67
480·6	11·520	585·4	6·82	85·85

Θ ist die Zeit in Sekunden, π die Spannung; die Wärme Q in Kal. ausgedrückt ist nach der Formel:

$$Q = \Theta \pi^2 \frac{0{\cdot}2387}{26{\cdot}00}$$

berechnet, wo 26·00 der Widerstand des Manganindrahts ist. Aus dem in cm ausgedrückten Ausschlag Δm berechnen sich für das Verhältnis $\frac{Q}{\Delta m}$ die in der letzten Kolonne ausgeführten, beinahe identischen Werte. Als Mittel nehmen wir $\frac{Q}{\Delta m} = 85{\cdot}8$ Kal., die also die Wärmemenge darstellt, die einem Ausschlag von 1 cm entspricht, wenn 3000 g Wasser angewandt werden. Wenn die Wärmekapazität K der Flüssigkeit von 3000 verschieden ist, so berechnet sich die Wärme, die 1 cm entspricht, nach dem Ausdruck:

$$Q_1 = 85{\cdot}8 \cdot \frac{K + 75}{3075},$$

und die gesamte bei einem Versuch entwickelte oder gebundene Wärme nach:

$$Q = 85{\cdot}8 \,.\, \Delta m \cdot \frac{K + 75}{3075}.$$

75 ist der Wärmewert des Kalorimeters.

Zur Ermittlung der gesuchten Wärmetönung wurde nun zunächst die Lösungswärme des Kaliumsulfats bestimmt. Die Kalorimeter wurden mit 3000 g Wasser beschickt, das Salz auf dieselbe Temperatur gebracht und in dem einen Kalorimeter schnell gelöst. Die Temperatur war hier und bei den folgenden Versuchen 18°. In Tabelle 9 sind die Resultate verzeichnet.

Tabelle 9.

g	Δm	$K + 75$	Q	$Q_{\text{mol.}}$	c
{ 50·00	21·59	3055	1840	6419	16·667
{ 50·00	20·94	3045	1779	6313	33·333
{ 50·00	20·21	3040	1712	6208	50·000
100·00	42·57	3045	3617	6308	33·333

g ist die Gewichtsmenge des Salzes, Δm der entsprechende Ausschlag und Q die daraus berechnete Wärmetönung. Die drei ersten Versuche wurden unmittelbar nacheinander bei steigender Konzentration ausgeführt, in dem letzten diente wie im ersten reines Wasser als Lösungsmittel. Aus den Q-Werten sind die in fünfter Kolonne angeführten Zahlen berechnet, die die molare integrale Lösungswärme von Kaliumsulfat darstellen, indem die Konzentration von 0 bis c, das die Konzentration als $\frac{g}{1000 \text{ g Wasser}}$ ausdrückt, sich ändert. Wir sehen, dass die Lösungswärme mit steigender Konzentration abnimmt, und dass bei den Versuchen 2 und 4, die bei derselben Konzentration ausgeführt sind beinahe dieselben Werte gefunden worden sind.

Thomsen[1]) hat die Lösungswärme bei der Konzentration:

$$K_2SO_4 + 400 H_2O \text{ oder } c = 24{\cdot}2$$

bestimmt und den Wert $Q_{\text{mol.}} = 6380$ gefunden, während aus den oben angeführten Zahlen für die nämliche Konzentration der Wert $Q_{\text{mol.}} = 6370$ in bester Übereinstimmung mit der Thomsenschen Zahl interpoliert wird.

Die Bildungswärme des Doppelsalzes aus Bleisulfat und gelöstem Kaliumsulfat wurde, wie schon erwähnt, durch Messung der Unterschiede der Präzipitationswärme von den beiden schwerlöslichen Salzen erhalten. In den einen Kalorimeter wurde eine Lösung von 100 g Kaliumsulfat in 3000 g Wasser gefüllt, in den zweiten die entsprechende Menge von Natriumsulfatlösung von gleicher molarer Konzentration. Nun wurde gleichzeitig zu den beiden Lösungen, die auf genau dieselbe Temperatur gebracht waren, 50 ccm einer molaren Bleinitratlösung ebenfalls von derselben Temperatur zugesetzt. Vorausgesetzt nun, dass die Präzipitationswärme des Bleisulfats für gleichkonzentrierte Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat gleich sei, so würde durch diese Versuchsanordnung die gesuchte Wärmetönung direkt zugänglich sein.

Dass die hier genannte Bedingung erfüllt sei, ist im voraus sehr wahrscheinlich und liess sich durch einen zufälligen Umstand experimentell bestätigen. Es zeigte sich nämlich, dass der Niederschlag, der in einer Kaliumsulfatlösung von mässiger Konzentration nach Zusatz von molarer Bleinitrat- oder Bleiacetatlösung ausfällt, in den meisten Fällen wie bei den Natriumsulfatlösungen Bleisulfat ist, und dass erst nach kürzerer oder längerer Zeit eine Umwandlung in Doppelsalz erfolgt. Es zeigte sich bei dem kalorimetrischen Versuch sehr deutlich.

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 179.

Wenn Bleinitratlösung zu den reinen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat zugesetzt wurde, so blieb die Temperatur einige Minuten völlig konstant, und erst dann machte sich die Doppelsalzbildung merkbar durch die nachherige plötzliche Änderung der Temperatur. Wenn nun in dem nächsten Versuch wiederum Bleinitrat zugegeben wurde, liess sich diese Erscheinung nicht mehr beobachten; es waren nunmehr Doppelsalzkristalle in so grosser Menge anwesend, dass eine Übersättigung in bezug auf Doppelsalz ausgeschlossen war.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen verzeichnet. Der Ausschlag Δm bezieht sich auf einen Zusatz von 50 ccm der molaren Bleinitratlösung. Q_1 ist die auf ein Mol des Doppelsalzes umgerechnete Wärmetönung, Q_2 die der einschlägigen Konzentration entsprechende Lösungswärme des Kaliumsulfats. $U = Q_1 - Q_2$ ist die Bildungswärme des Doppelsalzes aus den kristallinischen Komponenten.

Tabelle 10.

Δm	$K + 75$	Q_1	Q_2	U
6·45	3095	11140	6115	5025
6·64	3145	11650	6150	5500
6·53	3195	11640	6185	5455
6·44	3245	11660	6225	5435
6·14	3295	11290	6265	5025
			Mittel	5290

In einer andern Versuchsreihe wurde gleichzeitig Bleinitratlösung und die entsprechende Menge von festem Kaliumsulfat, zu denselben Lösungen wie oben angewandt, zugesetzt. Die nach dieser Methode gefundenen Ausschläge sind ja ein direktes Mass der Wärmetönung der kristallinischen Bildung. Mit 50 ccm molarem Bleinitrat und 8·72 g Kaliumsulfat wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 11.

Δm	$K + 75$	U
3·04	3095	5230
3·07	3145	5360
3·05	3195	5410
	Mittel	5330

Aus diesen beiden Versuchsreihen können wir als Mittel den Wert:

$$\underline{U = 5310 \text{ Kal.}}$$

als Bildungswärme des Kaliumbleisulfats annehmen. Ein Fehler von etwa 200 Kal. in dieser Zahl scheint aber nicht ausgeschlossen.

V. Diskussion der Ergebnisse.

Wenn wir aus den in Kap. II mittels elektromotorischen Messungen gefundenen Ausdruck für die Bildungsaffinität:

$$A = 4240 - 2{\cdot}9\,(t - 22)$$

den Wert bei 0° berechnen, so ergibt sich:

$$A_0 = 4305 \text{ Kal.},$$

während die kryoskopische Methode den Wert:

$$A_0 = 4330 \text{ Kal.}$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem elektromotorischen Befund ergab.

Für die Bildungswärme berechnen wir thermodynamisch mittels des elektromotorisch gefundenen Ausdrucks für A und der Gleichung:

$$U = A - T\frac{dA}{dT},$$

den Wert:

$$U = 5090 \text{ Kal.}$$

für 1 Mol des Doppelsalzes, während:

$$U = 5310 \text{ Kal.}$$

kalorimetrisch gefunden wurde. Der Unterschied dieser beiden Werte liegt innerhalb der Versuchsfehler. Der elektromotorisch gefundene darf als der genauere angesehen werden.

Die Affinität der Doppelsalzbildung wird, wie die Zahlen zeigen, bei steigender Temperatur vermindert, und das Kaliumbleisulfat verhält sich in dieser Hinsicht dem Ammoniumbleichlorid, das ich jüngst[1]) untersucht habe, entgegengesetzt. Aus dem Ausdruck für A lässt sich bei Annahme von Konstanz des Temperaturkoeffizienten die Spaltungstemperatur auf etwa 1500° extrapolieren. Die Temperaturänderung von A wird aber sicherlich mit der Temperatur variieren, worüber die Messung von den spezifischen Wärmen Aufschluss geben wird. Durch die Umwandlungen, die sowohl das Kaliumsulfat wie das Bleisulfat bei höhern Temperaturen erleiden, wird die Spaltung des Doppelsalzes erleichtert, aber es ist doch nicht wahrscheinlich, dass die Temperatur der kristallinischen Spaltung unterhalb der Schmelzpunkte der Einzelsalze erreicht werden kann.

Nachtrag.

Die thermochemischen Daten des Bleis.

An der Genauigkeit der von Julius Thomsen herrührenden thermochemischen Daten des Bleis ist von verschiedenen Seiten gezweifelt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 129 (1911).

worden. So hat Ostwald[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die Lösungswärme des Bleichlorids und des Bleibromids fehlerhaft wären. Klein[2]) meint durch elektromotorische Messungen wahrscheinlich gemacht zu haben, dass die Bildungswärmen vom Sulfat und von den Halogeniden unrichtig seien. Und jüngst glaubte Pollitzer[3]) auf Grund von fehlender Übereinstimmung des Nernstschen Wärmetheorems und vorliegender elektromotorischer Messungen auf die Ungenauigkeit der Bildungswärme von Bleichlorid schliessen zu dürfen.

Die von letzterm begangenen Fehler hat schon E. Cohen[4]) nachgewiesen, sie sollen hier nicht weiter behandelt werden. Es sei nur erwähnt, dass auch Halla[5]), der die Kette $Pb \mid PbBr_2\ AgBr \mid Ag$ gemessen hat, eine fast vollkommene Übereinstimmung mit den Thomsenschen Zahlen findet. Den Wert der Lösungswärme des Chlorids habe ich ebenfalls durch elektromotorische Messungen[6]) bestätigen können. Und was die von Klein gefundenen, überaus grossen Abweichungen von den Thomsenschen Zahlen betrifft, so lässt sich — wie ich zeigen werde — auch hier die Behauptung von erheblicher Ungenauigkeit derselben nicht aufrecht erhalten.

Klein hat Ketten des Typus:

$$Pb \mid \underbrace{PbCl_{2\,\mathrm{kr.}}\ KCl_{0\cdot01}\ KNO_{3\,1\cdot00}\ KBr_{0\cdot01}\ PbBr_{2\,\mathrm{kr.}}}_{KNO_{3\,1\cdot00}} \mid Pb$$

gemessen und hat als Depolarisatoren Chlorid, Bromid, Jodid und Sulfat verwendet. Er berechnet die Wärmetönung der verschiedenen Kombinationen nach der Helmholtzschen Formel und vergleicht sie mit den thermochemischen Werten. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle angeführt, wo die Ketten durch die darin auftretenden festen Salze gekennzeichnet sind.

Kette	$U_{\mathrm{elektr.}}$	$U_{\mathrm{kalor.}}$	Differenz
$PbCl_2$ $PbBr_2$	1560	3560	— 2000
$PbBr_2$ PbJ_2	6080	5770	+ 310
$PbCl_2$ PbJ_2	7560	9330	— 1770
$PbCl_2$ $PbSO_4$	670	— 2480	+ 3150
$PbBr_2$ $PbSO_4$	— 580	— 6040	+ 5460
PbJ_2 $PbSO_4$	— 6620	— 11810	+ 5190

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chemie II[I] 341.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 361 (1901).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 143 (1911).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 179 (1911).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 645 (1906).

Aus diesen Zahlen sehen wir, dass nur die Kette $PbBr_2—PbJ_2$ Werte gibt, die mit den thermochemischen innerhalb der Versuchsfehler stimmen, während insbesondere bei den Sulfatketten sehr grosse Abweichungen vorhanden sind.

Wenn wir aber nun die Stabilitätsbedingungen des Kaliumbleisulfats kennen gelernt haben, so erklären sich diese Abweichungen einfach durch die Annahme, dass der feste Depolarisator in diesen Elementen nicht Bleisulfat, sondern das Kaliumdoppelsalz gewesen. Freilich sind die Konzentrationen von Kaliumsulfat in den Elementen (0·01-norm.) geringer als die oben gefundene Gleichgewichtskonzentration (0·0227 bei 22°, siehe Kap. I), aber die Anwesenheit von Kaliumnitrat in normaler Lösung wird diese Gleichgewichtskonzentration ausserordentlich stark herabdrücken. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Kaliumbleisulfat als stabiler Bodenkörper in den Elementen zugegen gewesen ist.

Obwohl eine genaue Berechnung der Wärmetönung unter diesen Umständen unmöglich wird, da die Bildung vom Doppelsalz von einer Konzentrationsänderung der Kaliumsulfatlösung begleitet ist, so ist es doch bemerkenswert, dass die Änderung der elektromotorischen Wärmetönung im Sinne der hier mitgeteilten Auffassung zu tatsächlicher Übereinstimmung für die $PbBr_2—PbSO_4$ und $PbJ_2—PbSO_4$ führt, wie die nachstehenden Zahlen zeigen:

I	II	III
— 2000	— 2000	— 100
+ 310	+ 310	+ 310
— 1770	— 1770	+ 130
+ 3150	— 2050	— 150
+ 5460	+ 260	+ 260
+ 5190	+ 10	— 10

In der ersten Kolonne sind die ursprünglichen Differenzen angeführt. In der zweiten sind die Zahlen mit Berücksichtigung der Doppelsalzbildung berechnet. Es bleibt dann, wie die hier verzeichneten Zahlen lehren, in den Bleichloridelementen ein Fehler von etwa 1900 Kal. zurück, was darauf hinzudeuten scheint, dass auch bei der Chloridelektrode Komplikationen vorhanden sind. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch das Bleichlorid unter den in den Elementen herrschenden Bedingungen instabil sei, diese Annahme lässt sich jedenfalls mit den Löslichkeitsbestimmungen v. Endes[1]) sehr gut vereinigen[2]). Nehmen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26,** 127 (1901).

[2]) Eine nähere Untersuchung der $KCl—PbCl_2$-Gleichgewichte wird zurzeit in meinem Laboratorium ausgeführt.

wir für diese problematische Doppelverbindung die Wärmetönung 1900 Kal. an, so erscheinen die in Kolonne III angeführten Differenzen, d. h. es befinden sich dann die Kleinschen Messungen und die thermochemischen Daten in bester thermodynamischer Übereinstimmung.

Es scheint mir somit zurzeit kein genügender Grund vorhanden, die hier erwähnten thermochemischen Daten in Zweifel zu ziehen. Eine andere Sache ist, dass das Bedürfnis genauer Werte heute so grosse Ansprüche macht, dass den Forderungen durch vorliegende Bestimmungen nicht immer genügt werden können. Wir sind dann auf neue Prinzipien und Methoden der Thermochemie hingewiesen.

Kopenhagen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, März 1911.

Über die Konstitution des Chlorsilberammoniaks.

Von

Jan Straub.

(Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Delft.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 11.)

In dieser Zeitschrift[1]) haben Bodländer und Fittig die Resultate ihrer Bestimmungen der Löslichkeit des Silberchlorids in wässerigem Ammoniak verschiedener Konzentration mitgeteilt. Es ergab sich, dass die Löslichkeit mit zunehmender Ammoniakkonzentration stark ansteigt, solange festes Silberchlorid anwesend bleibt, dass dieses sich aber bei starker NH_3-Konzentration umwandelt in eine komplexe Verbindung der Formel $2AgCl.3NH_3$, und dass die Ag-Konzentration der im Gleichgewicht mit dieser Verbindung stehenden Lösung durch Erhöhung der NH_3-Konzentration viel weniger gesteigert wird. Ihre Löslichkeitsbestimmungen und viele andere Experimente berechtigten Bodländer und Fittig zu dem Schluss, dass wenigstens in verdünnter Lösung hauptsächlich der zum Teil elektrolytisch dissociierte Komplex $AgCl.2NH_3$ anwesend sei. Sie vermuteten, dass vielleicht in stärkerer ammoniakalischer Lösung auch andere Komplexe gebildet würden. Freilich weist das Kristallisieren der Verbindung $2AgCl.3NH_3$ statt des in Lösung befindlichen $AgCl.2NH_3$ darauf hin, dass jener Komplex wenigstens in geringer Konzentration in Lösung bestehen muss.

Im Auftrag von Prof. Reinders zu Delft und unter seiner Leitung bestimmte ich die Löslichkeit des Silberchlorids bei höhern NH_3-Konzentrationen. Ich habe mir die Frage gestellt, ob sich aus diesen Messungen das Vorkommen der vermuteten andern Komplexe beweisen liesse. Nicht des negativen Resultats wegen wird diese Arbeit publiziert, sondern wegen der befolgten Methode der Rechnung.

Ich liess Gleichgewichte sich einstellen mit $AgCl$, mit $2AgCl.3NH_3$ und mit beiden als Bodenkörper. Die Zusammensetzung der über-

[1]) G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 730 (1892); G. Bodländer u. R. Fittig, ebenda **39**, 597 (1902).

stehenden Lösung ward durch direkte Titration des Ammoniaks in einer gewogenen Menge der Lösung bestimmt, und durch Wägung des gefällten $AgCl$. Die erhaltenen Zahlen wurden umgerechnet auf g-Mole NH_3 und g-Atome Ag pro 1000 g Wasser. Alle Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 25°.

	Bodenkörper	Ag-Atome in 1000 g Wasser $= D$	NH_3-Mole in 1000 g Wasser	Mol. Konzentr. des freien NH_3 $= N$
1	$AgCl$	0·023	0·437	0·391
2	„	0·0250	0·428	0·378
3	„	0·1197	1·700	1·461
4	„	0.1308	1·688	1·426
5	„	0·372	3·782	3·038
6	„	0·378	3·945	3·181
7	„	0·574	5·10	3·95
8	„	0·609	5·33	4·11
9	„	0·633	5·545	4·279
10	$AgCl + 2AgCl.3NH_3$	0·745	6·26	4·77
11	„	0·754	6·27	4·76
12	„	0·757	6·25	4·74
13	„	0·760	6·25	4·73
14	$2AgCl.3NH_3$	0·775	6·52	4·97
15	„	0·848	8·28	6·58
16	„	0·968	11·19	9·25
17	„	0·980	11·78	9·82
18	„	0·978	12·23	10·27
19	„	0·965	12·26	10·33
20	„	1·03	12·68	10·62
21	„	1·09	12·96	10·78
22	„	1·049	14·34	12·24
23	„	1·039	14·47	12·39

Die letzte Kolumne gibt die freie NH_3-Konzentration, erhalten durch Verminderung der bestimmten Konzentration um zweimal die des Silbers, wegen des Vorkommens der Verbindung $AgCl.2NH_3$.

Unter der vorläufigen Annahme, dass alles Silber als $AgCl.2NH_3$ in Lösung geht, gelten bei Anwesenheit festen Silberchlorids folgende Gleichgewichte und Gleichheiten:

$$AgCl.2NH_3 \rightleftarrows AgCl + 2NH_3$$

$$[AgCl.2NH_3] = k_1 [AgCl].[NH_3]^2,$$

Konzentration des NH_3 $[NH_3] = N$,

Konzentration des Bodenkörpers $[AgCl] =$ konstant,

$$[AgCl.2NH_3] = K_1 N^2.$$

$Ag.2NH_3^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl + 2NH_3$

$$[Ag.2NH_3^{\cdot}].[Cl'] = k_2[AgCl].[NH_3]^2,$$
$$[Ag.2NH_3^{\cdot}] = [Cl'],$$
$$[Ag.2NH_3^{\cdot}] = K_2N.$$

Für die totale Silberatomkonzentration D gilt:

$$D = [AgCl.2NH_3] + [Ag.2NH_3^{\cdot}] = K_1N^2 + K_2N.$$

Zur Bestimmung der Konstanten K_1 und K_2 ersetzte ich D und N durch ihre experimentellen Werte. Die so erhaltenen (dreizehn) Gleichungen ersten Grades von K_1 und K_2 stellte ich auf Cartesianischen Koordinaten dar und wählte als mittlere Wurzel für K_1 und K_2 die Koordinaten eines Punktes, der in der Mitte zwischen den $^1/_2 n(n-1)$ Schnittpunkten der n geraden Linien lag. So fand ich:

$$D = 0{\cdot}0218\,N^2 + 0{\cdot}0550\,N.$$

In der beigegebenen graphischen Darstellung, wo die gezeichneten Punkte die Zusammensetzung der verschiedenen gesättigten Lösungen darstellen, habe ich die Kurve OA gezogen, die dieser Gleichung entspricht. Dass sich die Punkte der Kurve gut einfügen, und dass also die oben abgeleitete Gleichung richtig ist, darf nicht als Beweis dafür gelten, dass die Konstitutionsformel stimmt, auf welche die Rechnung basiert wurde. Auch andere Verbindungen können in der Gleichung Terme mit N^2 oder mit N geben. Für die Entscheidung wäre nötig, den elektrischen Dissociationsgrad von $AgCl.2NH_3$ in verschiedener Konzentration zu kennen. Wahrscheinlich wird dieser nicht stark abweichen von dem der Alkalichloride, und wirklich finden wir in der Annahme, dass nur $AgCl.2NH_3$ anwesend sei, ein α, das nur wenig geringer ist als das der Alkalichloride. Es kommen also andere Komplexe wahrscheinlich nur in geringer Menge vor. In ähnlicher Weise kommen Bodländer und Fittig zu der Formel $AgCl.2NH_3$. Bei dem Tripelpunkt verliert der Beweis seine Gültigkeit. Die Verbindung $2AgCl.3NH_3$, welche zur Erklärung ihrer Möglichkeit als feste Phase in der Lösung angenommen werden muss, kann sich darin nur in geringer Konzentration befinden. Denn man hätte in die Gleichung der Kurve einen Term K_3N^3 einzuführen, welcher die Übereinstimmung der mittlern und der experimentellen Resultate nicht verbessern würde. Besonders bei höhern Ammoniakkonzentrationen, z. B. bei dem Tripelpunkt würde dieser Term seinen Einfluss geltend machen, und eben da gilt, wie wir sehen werden, mit grosser Schärfe die Formel: $AgCl.2NH_3$.

Wenn die Verbindung $2\,AgCl\,.\,3\,NH_3$ Bodenkörper ist, gelten folgende Gleichgewichte:

$$2\,(AgCl\,.\,2\,NH_3) \rightleftarrows (2\,AgCl\,.\,3\,NH_3) + NH_3,$$
$$2\,(Ag\,.\,2\,NH_3^{\cdot}) + 2\,Cl' \rightleftarrows (2\,AgCl\,.\,3\,NH_3) + NH_3.$$

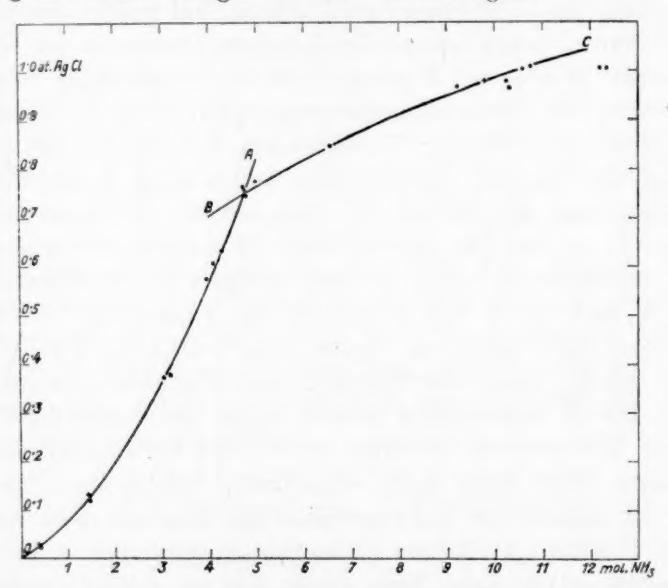
Wenn keine andern als diese Moleküle und Ionen sich in der Lösung befinden, gelten die Gleichheiten:

$$[AgCl\,.\,2\,NH_3] = K_3 N^{1/2}, \quad [Ag\,.\,2\,NH_3^{\cdot}] = K_4 N^{1/4},$$
$$D = K_3 N^{1/2} + K_4 N^{1/4}.$$

Die Konstanten wurden aus den vierzehn betreffenden Gleichgewichten bestimmt:

$$D = 0{\cdot}156\,N^{1/2} + 0{\cdot}277\,N^{1/4}.$$

In der graphischen Darstellung entspricht dieser Gleichung die Kurve *BC*. Die Abweichungen der den Experimenten entsprechenden Punkte von der mittlern Kurve sind genügend klein, um die Anwesenheit der Verbindung $AgCl\,.\,2\,NH_3$ auch hier zu bestätigen, die Schwierigkeit des quantitativen Arbeitens mit sehr konzentrierten NH_3-Lösungen und die dadurch entstandenen Unregelmässigkeiten in den Bestimmungen sind Ursache, dass jene Abweichungen nichts aussagen über mögliche kleine Mengen anderer Verbindungen.



Die Koordinaten des Schnittpunktes der Kurven *OA* und *BC* können durch Berechnung aus ihren Gleichungen gefunden werden

und müssen mit den experimentell gefundenen Werten für Ag- und NH_3-Konzentration im Tripelpunkt übereinstimmen:

$$D = 0{\cdot}0218\,N^2 + 0{\cdot}0550\,N,$$

$$D = 0{\cdot}156\,N^{1/2} + 0{\cdot}277\,N^{1/4}.$$

Durch systematisches Probieren wird als Lösung gefunden:

$$D = 0{\cdot}746, \quad N = 4{\cdot}72.$$

Das Experiment gibt:

$$D = 0{\cdot}754, \quad N = 4{\cdot}75.$$

Einen neuen Beweis für die Formel $AgCl.2NH_3$ habe ich auf meine Messungen der Löslichkeit in der Nähe des Tripelpunkts basiert. Ich ging dazu aus von der Annahme, dass bei dem Tripelpunkt (Bodenkörper $AgCl$ und $2AgCl.3NH_3$) nur eine komplexe Verbindung in Lösung sei, und zwar der teilweise elektrolytisch dissociierte Komplex $m\,AgCl.n\,NH_3$. Bei der hohen Cl'-Konzentration wird diese Dissociation fast ausschliesslich binär sein:

$$m\,AgCl.n\,NH_3 \rightleftarrows Ag.(m-1)\,AgCl.n\,NH_3^{\cdot} + Cl'.$$

Unter diesen Voraussetzungen liessen sich Beziehungen auffinden zwischen m und n und den experimentellen Daten, welche m und n zu berechnen gestatteten.

Für das Molekül dieser Verbindung, im Gleichgewicht mit festem $AgCl$ und mit NH_3 der Konzentration N, gilt:

$$m\,AgCl.n\,NH_3 = k_1\,[AgCl]^m\,N^n = K_1\,N^n.$$

Für die Ionen gilt:

$$Ag.[(m-1)\,AgCl.n\,NH_3^{\cdot}]\,[Cl'] = k_2\,[AgCl]^m\,N^n = K_2'\,N^n,$$

und da:

$$Ag.[(m-1)\,AgCl.n\,NH_3^{\cdot}] = [Cl'],$$

$$Ag.[(m-1)\,AgCl.n\,NH_3^{\cdot}] = K_2 N^{\frac{n}{2}}.$$

Die totale Silberatomkonzentration D beträgt:

$$D = K_1 N^n + K_2 N^{\frac{n}{2}}.$$

Durch Differentiation dieser Gleichung wird gefunden:

$$\left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl} = n\,K_1 N^{n-1} + \frac{n}{2}\,K_2 N^{\frac{n}{2}-1}.$$

Wird der Dissociationsgrad α genannt, so ist:

$$(1-\alpha)\,D = K_1 N^n, \quad \alpha D = K_2 N^{\frac{n}{2}}.$$

Und durch Substitution dieser Werte:

$$\left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl} = n(1-\alpha)\frac{D}{N} + \frac{n}{2}\alpha\frac{D}{N},$$

$$\alpha = 2 - \frac{2}{n}\cdot\frac{N}{D}\left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl}.$$

Ganz analog ist die Rechnung für die Gleichgewichte der Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$ mit $m\,AgCl.n\,NH_3$ und dessen Ionen.

$$2\,(m\,AgCl.n\,NH_3) \rightleftarrows m\,(2\,AgCl.3\,NH_3) + (2n-3m)\,NH_3$$

$$[m\,AgCl.n\,NH_3]^2 = k_3\,N^{2n-3m},$$

$$2\,Ag.(m-1)\,AgCl.n\,NH_3^{\cdot} + 2\,Cl' \rightleftarrows m(2\,AgCl.3\,NH_3) + (2n-3m)\,NH_3$$

$$[Ag.(m-1)\,AgCl.n\,NH_3^{\cdot}]^4 = k_4\,N^{2n-3m},$$

$$D = K_3 N^{n-{}^3/_2 m} + K_4 N^{\frac{n}{2}-{}^3/_4 m},$$

$$\left(\frac{dD}{dN}\right)_{\text{Komplex}} = (n - {}^3/_2 m)\,K_3 N^{n-{}^3/_2 m - 1} + \left(\frac{n}{2} - {}^3/_4 m\right) K_4 N^{\frac{n}{2}-{}^3/_4 m - 1},$$

$$(1-\alpha)\,D = K_3 N^{n-{}^3/_2 m}, \quad \alpha D = K_4 N^{\frac{n}{2}-{}^3/_4 m},$$

$$\left(\frac{dD}{dN}\right)_{\text{Komplex}} = (n - {}^3/_2 m)\frac{(1-\alpha)\,D}{N} + \left(\frac{n}{2} - {}^3/_4 m\right)\frac{\alpha D}{N},$$

$$\alpha = 2 - \frac{2}{n - {}^3/_2 m}\,\frac{N}{D}\cdot\left(\frac{dD}{dN}\right)_{\text{Komplex}}.$$

Bei dem Tripelpunkt muss ein einziger bestimmter Dissociationsgrad bestehen. In diesem Punkt gelten aber die beiden für α gefundenen Formeln. Es muss also $\alpha = \alpha$ gelten:

$$2 - \frac{2}{n}\cdot\frac{N}{D}\cdot\left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl} = 2 - \frac{2}{n - {}^3/_2 m}\,\frac{N}{D}\cdot\left(\frac{dD}{dN}\right)_{\text{Komplex}}$$

$$\left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl} : \left(\frac{dD}{dN}\right)_{\text{Komplex}} = n : (n - {}^3/_2 m).$$

Statt beider Differentialquotienten lassen sich aus den Wahrnehmungen Differenzquotienten berechnen unmittelbar links und rechts vom Tripelpunkte.

	N	D
Mittel aus vier Bestimmungen des Tripelpunkts	4·75	0·754
Mittel aus drei Bestimmungen unterhalb des Tripelpunkts	4·11	0·605
Mittel aus zwei Bestimmungen oberhalb des Tripelpunkts	5·78	0·812

$$\left(\frac{\Delta D}{\Delta N}\right)_{AgCl} = \frac{0{\cdot}754 - 0{\cdot}605}{4{\cdot}75 - 4{\cdot}11} = 0{\cdot}233,$$

$$\left(\frac{\Delta D}{\Delta N}\right)_{\text{Komplex}} = \frac{0{\cdot}812 - 0{\cdot}754}{5{\cdot}78 - 4{\cdot}75} = 0{\cdot}057,$$

$$\frac{n}{n - {}^3/_2 m} = \frac{0{\cdot}233}{0{\cdot}057}, \quad \underline{m : n = 1 : 1{\cdot}99.}$$

Die Formel der Verbindung muss also sein: $\{AgCl.2NH_3\}_x$. Der Dissociationsgrad α ist eliminiert, lässt sich aber berechnen und muss ein echter Bruch sein:

$$\alpha = 2 - \frac{2}{n} \cdot \frac{N}{D} \left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl} = 2 - \frac{2}{n} \cdot \frac{4{\cdot}75}{0{\cdot}754} \cdot 0{\cdot}233 = 2 - \frac{2{\cdot}95}{n}$$

$$\alpha = 2 - 1{\cdot}48\,m, \quad 0 < \alpha < 1.$$

m muss eine ganze Zahl sein, also: $m = 1$. Die Formel wird: $AgCl.2NH_3$. Bei der Rechnung ist dieses zu erwartende Resultat angewandt für die Berechnung der freien Ammoniakkonzentration. Ohne diese Korrektion hätte sich $n : m = 2{\cdot}2$ ergeben. Wird mit Hilfe dieses genäherten Werts die Korrektion angebracht und dann aufs neue $n : m$ berechnet, so wird $n : m = 2{\cdot}0$ gefunden.

Es lässt sich gegen die Methode einwenden, dass ein kleiner Fehler in den Koordinaten des Tripelpunkts grossen Einfluss auf die beiden Differenzquotienten haben kann. Wenn aber die Kurven nicht zu stark gekrümmt sind, kann man diesen Einfluss verringern, indem man den Abstand der in Rechnung zu ziehenden Punkte oberhalb und unterhalb des Tripelpunkts vergrössert.

Besonders günstig für die Schärfe des Resultats ist der Umstand, dass der Wert des Quotienten $\left(\frac{dD}{dN}\right)_{AgCl} : \left(\frac{dD}{dN}\right)_{\text{Komplex}}$ weder durch Addition einer Konstanten zu allen Werten von N oder D, noch durch ihre Multiplikation mit einer Konstanten geändert wird. Derartige Fehler in den experimentellen Daten sind also ohne Einfluss auf das Resultat, wie sich auch mehr allgemein mathematisch beweisen lässt.

Wenn man nämlich für den korrigierten Wert der Ammoniakkonzentration schreiben kann $\varphi(N)$, und ebenso $f(D)$ für den korrigierten Wert der Silberkonzentration, so wird der Wert des in Betracht kommenden Quotienten durch die Korrektion nicht geändert.

Zu beweisen ist also:

$$\frac{\dfrac{df(D)}{d\varphi(N)}_{AgCl}}{\dfrac{df(D)}{d\varphi(N)}_{\text{Komplex}}} = \frac{\dfrac{dD}{dN}_{AgCl}}{\dfrac{dD}{dN}_{\text{Komplex}}}.$$

Bekanntlich hat man:

$$\frac{df(D)}{d\varphi(N)} = \frac{df(D)}{dN} \cdot \frac{dN}{d\varphi(N)} = \frac{dD}{dN} \cdot \frac{df(D)}{dD} \cdot \frac{dN}{d\varphi(N)}.$$

Diese Gleichheit gilt sowohl für $AgCl$ als für den Komplex:

$$\frac{\frac{dD}{dN_{AgCl}} \cdot \frac{df(D)}{dD} \cdot \frac{dN}{d\varphi(N)}}{\frac{dD}{dN_{\text{Komplex}}} \cdot \frac{df(D)}{dD} \cdot \frac{dN}{d\varphi(N)}} = \frac{\frac{dD}{dN_{AgCl}}}{\frac{dD}{dN_{\text{Komplex}}}}.$$

Die Gültigkeit des Beweises wird nur beschränkt durch die Bedingung, dass die Abgeleiteten der Korrektionsfunktionen $f(D)$ und $\varphi(N)$ im Tripelpunkt einwertig sind.

Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Gesetze von Tate.

III. Ein Apparat zur raschen und genauen Bestimmung des Gewichts eines fallenden Flüssigkeitstropfens.

Von

J. Livingston R. Morgan[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 2. 11.)

Einleitung.

Die Ergebnisse der frühern Untersuchungen dieser Reihe[2]), die mit Hilfe des schwerfälligen und subtilen Apparats erhalten wurden, der zur Berechnung des Gewichts eines fallenden Tropfens aus dem sehr genau bestimmten Volumen eines einzigen fallenden Tropfens der Flüssigkeit sowie seiner Dichte nötig war, haben gezeigt, dass für alle sechs untersuchten Flüssigkeiten[3]) das Gewicht des Tropfens der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur streng proportional ist und mit befriedigendem Erfolge in die von Ramsay und Shields abgeänderte Beziehung von Eötvös an Stelle der Oberflächenspannung eingesetzt werden kann.

Da entgegen den Schlussfolgerungen aller andern Beobachter auf diesem Gebiete, das Gewicht eines fallenden Flüssigkeitstropfens aus irgend einem Mundstück sich demnach streng proportional der Oberflächenspannung erweist, wie sie sich nach der Steighöhenmethode oder einer beliebigen andern genauen Methode ergibt, und da aus der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und folglich aus seinem Tropfengewicht das Molekulargewicht und einige der physikalischen Konstanten der Flüssig-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) I, Morgan und Stevenson, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 131—170 (1908); II, Morgan und Higgins, ebenda **64**, 170—186 (1908).

[3]) Untersuchungen mit Hilfe des neuen Apparats an ungefähr 50 neuen Flüssigkeiten widersprechen dem nicht, sondern bestätigen durchaus alle in den beiden frühern Abhandlungen gezogenen Schlussfolgerungen hinsichtlich dieser Beziehung.

genau berechnet werden können[1]), so ist klar, dass ein einfacher, aber genauer Laboratoriumsapparat zur Bestimmung des Gewichts eines fallenden Flüssigkeitstropfens für das Studium des flüssigen Zustandes von grossem Wert sein wird.

Der Zweck dieser Mitteilung ist es, nähere Angaben über einen solchen Apparat zu machen, der (im Gegensatz zur kapillaren Steighöhenmethode und andern Verfahren) so leicht und einfach zu handhaben ist, dass er ungefähr in ähnlicher Weise wie die Gefrier- und Siedepunktsmethoden für allgemeine Laboratoriumszwecke dienen kann, und dennoch ganz ebenso genaue Resultate zu liefern vermag wie die von Morgan und Higgins erzielten, d. h. solche mit einem mittlern Fehler von nur einigen Hundertsteln eines Prozents.

Was zunächst eine sehr einfache Aufgabe zu sein schien, erwies sich indessen sehr bald in Wirklichkeit als eine sehr komplizierte. Diese Entdeckung zugleich mit den Verzögerungen in der Arbeit des Glasbläsers und -schleifers und der absichtliche Vorbehalt von anderthalb Jahren für eine gründliche Erprobung der Methode in den Händen verschiedener Beobachter, um etwa vorhandene, unvorhergesehene Irrtümer und Mängel zum Vorschein zu bringen, waren die Gründe für das einigermassen beträchtliche Hinausschieben der Veröffentlichung der Beschreibung dieser einfachern Form des Apparats. In seiner endgültigen, hier wiedergegebenen Gestalt sind infolgedessen alle Schwierigkeiten vermieden oder ausgemerzt, so dass schliesslich ein Apparat zur Verfügung steht, mit dessen Hilfe jedermann die bereits mitgeteilten oder in Zukunft mitzuteilenden Ergebnisse über das Gewicht eines fallenden Tropfens (und selbst mit einem kleinern mittlern Fehler) leicht zu bestätigen in der Lage ist.

Es war sofort erkannt worden, dass die einzig mögliche, zufriedenstellende, einfache Methode zur genauen Wiederholung der Resultate von Morgan und Higgins eine solche war, die sich auf die direkte Bestimmung des Gewichts einer Anzahl fallender Tropfen gründete. Denn die Beobachtung der Anzahl der Tropfen, die von einem bebestimmten Gewicht Flüssigkeit aus fallen, ist nur annähernd genau, selbst wenn die Verdampfung auf Null vermindert wird, und hier wurde danach gestrebt, Resultate von der grössten erzielbaren Genauigkeit zu erhalten, bei Temperaturen bis zu wenigen Graden Abstand vom Siedepunkt. Bei einer solchen Methode müssen, wie leicht einleuchtet, die

[1]) In spätern Abhandlungen dieser Reihe wird die Beziehung zwischen dem Molekulargewicht, den physikalischen Konstanten und dem Gewicht eines aus einem beliebigen Mundstück stammenden Tropfens erörtert werden.

folgenden Bedingungen erfüllt sein, falls die Resultate von Morgan und Higgins wiedergefunden werden sollen.

1. Vollkommene und absolute Beherrschung der Bildungsgeschwindigkeit des Tropfens bis zum Augenblick seines Falles[1]) und die Möglichkeit, jede beliebige Anzahl von Tropfen genau zu wägen.

2. Vermeidung oder Kompensation irgendwelcher Flüssigkeitsverluste durch Verdampfen sowohl seitens des hängenden Tropfens als auch seitens der bereits abgefallenen Tropfen, selbst bei Temperaturen bis zu einigen Graden Entfernung vom Siedepunkt. Hierher gehört auch jede mögliche Verdampfung, die von dem Dampfdruckunterschied herrührt, welcher durch den Unterschied in der Krümmung der Flüssigkeitsoberflächen, d. h. derjenigen des hängenden Tropfens und der Flüssigkeit der abgefallenen Tropfen, verursacht wird.

3. Genaue Kenntnis der Temperatur (und Sicherheit ihrer Konstanz) der Flüssigkeit während der Tropfenbildung.

4. Sicherheit, dass das Mundstück immer horizontal ist, oder zumindest, dass es sich immer in genau der gleichen Lage befindet, falls es nicht horizontal steht.

5. Gewissheit, dass aufeinanderfolgende Tropfen immer gleich sind; mit andern Worten, die Vermeidung von Fehlern, die vom fortgesetzten Tropfen herrühren können, und die folglich nicht beobachtet werden, wenn das Gewicht des ersten vollkommenen Tropfens ermittelt wird wie in der Methode von Morgan und Higgins.

---

[1]) Es ist ganz offenbar, obgleich es augenscheinlich von den meisten Beobachtern übersehen wird, dass das Gewicht eines fallenden Tropfens nur dann seiner Oberflächenspannung proportional sein kann, wenn der Tropfen ausschliesslich durch sein eigenes Gewicht zum Abfallen gebracht und nicht durch einen übermässigen, durch das Rohr hindurch ausgeübten Druck aus dem Rohr hinausgeblasen wird. Mit andern Worten, wenn das Gewicht des hängenden Tropfens die die Tropfenform aufrechterhaltende Oberflächenspannung der Flüssigkeit gerade übersteigt, so reisst er ab und fällt. Dennoch geben viele Beobachter an, dass sie zur Vermeidung von Verlusten durch Verdampfung die Tropfen ziemlich rasch haben fallen lassen. Dies verletzt die obige Voraussetzung und bewirkt im allgemeinen das Niederfallen von mehr Flüssigkeit, als es sonst der Fall gewesen wäre. Da diese Bedingung im allgemeinen nur im Augenblick des Abfallens erfüllt zu sein braucht, kann man den Tropfen sehr rasch entstehen lassen und seine Bildungsgeschwindigkeit mässigen, gerade bevor man ihn abfallen lässt, so dass nur das Gewicht des Tropfens allein sein Abreissen bewirkt, oder aber der Tropfen kann während seiner gesamten Lebensdauer sehr langsam entstehen, wie dies in der Untersuchung von Morgan und Higgins der Fall war, wo die Viskosität der Flüssigkeit in der sehr langen kapillaren Bürette bestimmt und automatisch nur eine sehr langsame und gleichmässige Bildungsgeschwindigkeit einstellte. Diese Frage wird später nochmals erörtert werden.

Diese Bedingungen und ausserdem natürlich die Möglichkeit, den Apparat gründlich zu reinigen, ohne ihn auseinandernehmen zu müssen, wurden sofort als wesentliche Eigenschaften jeder genauen Methode zur Auffindung des Gewichts eines fallenden Flüssigkeitstropfens erkannt, und sie alle besitzt der hier befürwortete Apparat in befriedigendem Masse.

Es ist überflüssig, hier zu beschreiben, wie die obigen Schwierigkeiten einzeln überwunden und vermieden wurden, die verschiedenen andern Formen zu schildern, die sich aus dem einen oder dem andern Grunde als unzweckmässig erwiesen, so dass wieder von ihnen abgegangen wurde, oder die zahllosen andern Schwierigkeiten zu erwähnen, die sich entgegenstellten. Wir können vielmehr sogleich zu der Beschreibung des Apparats und des Verfahrens, wonach mit ihm die Bestimmung ausgeführt wird, übergehen.

Der Apparat.

Die wesentlichen Teile des Apparats sind im Durchschnitt in der Figur (S. 343) wiedergegeben. Da es dem Beobachter grössere Befriedigung gewährt, den Apparat selbst zusammenzustellen, als den Glasbläser versuchen zu lassen, dies zu tun, sind die Einzelheiten hier ausführlicher behandelt, als es sonst notwendig gewesen wäre. Vor dem Zusammenkitten besteht der Apparat aus den folgenden getrennten Teilen[1]):

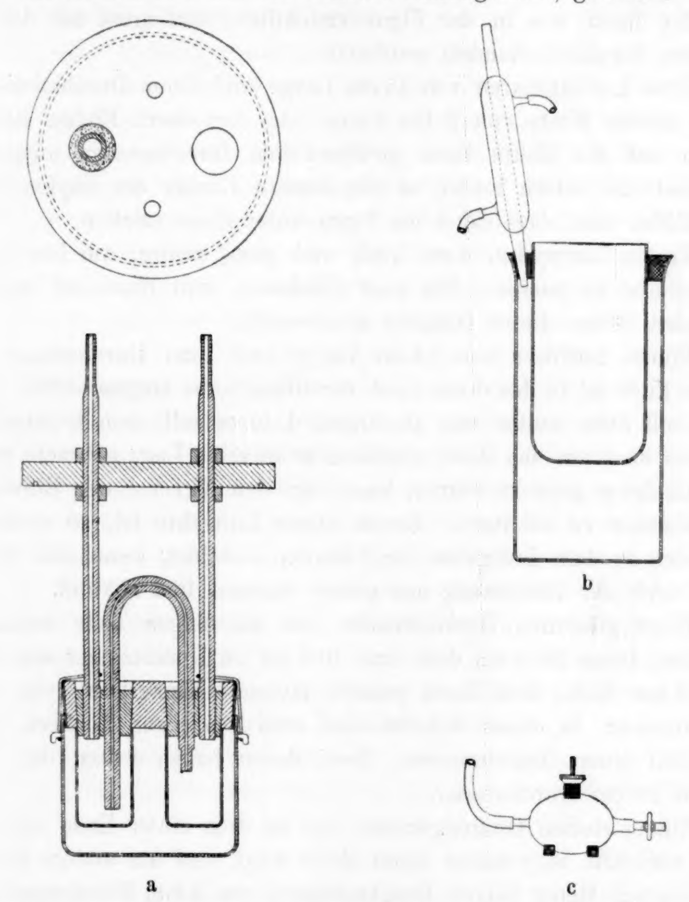
Einer Glasscheibe (7 × 1·5 cm), in welcher sich drei Löcher befinden. Das eine davon, 1 cm im Durchmesser, liegt 5 mm vom Rande der Scheibe auf dem einen Durchmesser. Die beiden andern liegen nebeneinander auf dem andern Durchmesser, 7 mm voneinander getrennt, und sind unten etwas kleiner als oben, woselbst ihr Durchmesser 2·2 cm beträgt. Auf der untern Seite der Platte sind in Löchern vier Haken eingekittet, je einer auf gegenüberliegenden Seiten der beiden grossen Löcher.

Zwei Zapfen, die in die beiden Löcher der Scheibe so eingeschliffen sind, dass ihre Oberfläche 6 mm tiefer liegt als die Oberfläche der Scheibe, während sie unten 8 mm über die Platte hervorragen. In jedem dieser Zapfen befinden sich zwei 6·5 mm weite Löcher.

Zwei leichte Wägegläser (von 3·5 cm Tiefe), die mit leichten, ein-

[1]) Der Apparat kann in dieser Gestalt von den Herren Eimer und Amend, New York City, bezogen werden. Ohne die äusserst geschickte Hand ihres Schleifers wäre ein grosser Teil der im hiesigen Laboratorium über Tropfengewichte ausgeführten Arbeiten gänzlich unmöglich gewesen, und ich möchte hier zum Ausdruck bringen, wie verpflichtet ich seiner Geschicklichkeit bin.

geschliffenen Deckeln versehen sind. Diese Wägegläser sind auch so geschliffen, dass sie auf die untern Vorsprünge der Zapfen (wenn letztere eingesetzt sind) dicht aufpassen. Sie werden dann durch Gummibänder, die an die Drahthaken auf der Scheibe befestigt sind, gehalten.



Eine kapillare Tropfröhre [von 6 mm Durchmesser und 0·2 mm lichter Weite[1])] die ∩-förmig gebogen ist, deren eines Ende 9 mm lang ist, während das andere, das Tropfende, konzentrisch abgeschliffen ist und eine Länge von 7 mm besitzt. Die Entfernung der Schenkel ist dermassen eingerichtet, dass, falls der eine durch das innere Loch des einen Zapfens geführt wird, der andere durch das zunächstliegende

[1]) Die lichte Weite sollte hier so gewählt sein, dass die Flüssigkeit selbst in sehr geringen Mengen einen Faden bildet und infolgedessen aus dem Innern durch Druck oder durch Saugen vollständig entfernt werden kann.

Loch des andern Zapfens geht, wenn diese ihre Lage in der Scheibe einnehmen. Das Tropfende ist konzentrisch zur innern Öffnung auf den für das Mundstück gewünschten Durchmesser abgeschliffen, auf eine Strecke von 0·5 bis 1 cm. Das Mundstück selbst hat einen geraden, scharfen Rand, wie in der Figur ersichtlich, und muss mit der allergrössten Sorgfalt behandelt werden[1]).

Zwei Luftkapillaren von 15 cm Länge und 6 mm Durchmesser, mit einer innern Weite von 2 bis 3 mm. An den obern Enden sind dieselben auf die Hälfte ihres gewöhnlichen Durchmessers ausgezogen, während die untern Enden in die äussern Löcher der Zapfen so eingeschliffen sind, dass sie 1 bis 2 mm unter diese reichen.

Einem Luftgefäss, 4 cm hoch und gross genug, um lose auf die Glasscheibe zu passen. Ein paar Glashaken sind oben auf entgegengesetzten Seiten dieses Gefässes angebracht.

Einem Luftrohr von 14 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Das untere Ende ist in das dritte Loch der Glasscheibe eingeschliffen. Dieses Loch soll oben weiter sein als unten, d. h. es soll oben trichterförmig sein, so dass um das Rohr, nachdem es in seine Lage gebracht worden ist, Amalgam gepackt werden kann, um den Kitt vor der Einwirkung des Wassers zu schützen. Zweck dieser Luftröhre ist, zu vermeiden, dass sich in dem Luftgefäss ein Vakuum ausbildet, wenn sich der Apparat nach der Entfernung aus einem warmen Bad abkühlt.

Einer gläsernen Deckelscheibe, um die obigen Teile zusammenzuhalten. Diese ist 1 cm dick und 10·5 cm im Durchmesser und besitzt eine 3 mm tiefe, dem Rand parallel laufende Einkerbung von 9·5 cm Durchmesser. In dieser Scheibe sind zwei Paare von Löchern, je ein Paar auf einem Durchmesser. Zwei davon haben 8 mm, die beiden andern 2·2 cm Durchmesser.

Einem steifen Gummigebläse, das an dem einen Ende mit einem Rohr versehen ist, welches einen Hahn trägt, und am andern Ende an einem einen Meter langen Druckschlauch von 5 mm Durchmesser und 1 mm lichter Weite befestigt ist. Dasselbe ist in einer Ostwaldschen Klammer so angebracht, dass es durch Drehen des gerillten Schraubenkopfes mit grosser Feinheit zusammengedrückt oder nachgelassen werden kann.

---

[1]) Solche gradränderige Mundstücke konnten zur Zeit der Arbeiten von Morgan und Stevenson und von Morgan und Higgins nicht hergestellt werden, aber der Schleifer hat inzwischen entdeckt, dass durch vorheriges Abschrägen des Randes und darauffolgendes direktes Abschleifen scharfe Ränder ohne Risse und ohne Absplittern erzielt werden können.

Einer Lupe (von 8 bis 10 cm Durchmesser) auf einem Ständer, mit deren Hilfe die Bildung des Tropfens verfolgt werden kann.

Es ist empfehlenswert, das Tropfrohr, die Wägegläser und das Luftgefäss in zwei Exemplaren herstellen zu lassen, so dass, wenn ein Unfall eintritt, kein Zeitverlust entsteht.

Um den Apparat zusammenzustellen, werden die Zapfen zunächst in die Löcher der Scheibe mit „Stratina" oder einem andern Glaskitt eingekittet, wobei darauf geachtet werden muss, sie in eine solche Stellung zu bringen, dass das Tropfrohr durch die benachbarten Löcher hindurchgeht, und dass die Luftkapillaren, wenn sie durch die äussern Löcher geführt werden, auch in die entsprechenden (8 mm-) Löcher der Deckelscheibe treffen. Nach dem Einkitten der Zapfen in die Scheibe und der Luftkapillaren in die Zapfen wird das Ganze stehen gelassen, bis der Kitt sich verfestigt hat. Die beiden Gefässe, das Wägegefäss auf der Tropfseite und das Vorratsgefäss auf der andern, werden jetzt unter Verwendung von Lanolin vollkommen luftdicht auf die hervorragenden Enden der Zapfen aufgesetzt, da während der Zusammenstellung für längere Zeit Luftverdünnung aufrecht erhalten werden muss. Der Gummischlauch vom Gebläse wird mit der Luftkapillare auf der Tropfenseite verbunden, während die andere Luftröhre oben mit einem Stückchen Gummischlauch und einem Glasstab verschlossen wird. Nun ist alles für das Einsetzen der Tropfröhre bereit. Um dies auf die bequemste Weise auszuführen, wird die Scheibe auf zwei parallel stehende Stücke Holz, die an den Enden durch zwei Leisten zusammengehalten werden, gesetzt, so dass die Platte fest auf den Holzklötzen ruhen kann, während die Gefässe zwischen dieselben gleiten.

Das Tropfrohr ist so anzuordnen, dass der durch das Schleifen des Mundstücks hervorgebrachte schmälere Teil eben an der Bodenfläche des Zapfens oder etwas unterhalb desselben beginnt. Es kann vorübergehend in dieser Lage gehalten werden, indem man das Vorratsende auf einem Stück zusammengefalteten Papiers von geeigneter Dicke auf dem Boden des Vorratsgefässes stehen lässt. Nun wird ein Stück Asbestschnur zerschnitten und die kleinern Stücke mittels einer kleinen, meisselförmigen Ahle auf beiden Seiten um das Tropfrohr herumgestopft, bis dasselbe in der geeigneten Stelle ganz festgehalten wird. Die Löcher sollen hier ungefähr 0·5 mm grösser sein als der Durchmesser der Tropfröhre, so dass die Asbestlagen um beide Schenkel gleichmässig gepackt werden können. Dies ist in Wirklichkeit befriedigender, als wenn man versucht, die Schenkel in die Löcher einschleifen zu lassen, denn das ist nicht nur schwer zu erzielen, sondern wenn es einmal erreicht

ist, so macht es die Tropfröhre zu starr, um die erforderlichen Temperaturänderungen ertragen zu können, und sie springt dann nach einiger Zeit an der Biegung. Nachdem die Bindestellen mit Asbest ausgestopft worden sind, bringt man „Stratina" auf die obere Schicht, worauf mittels des Gummigebläses angesaugt wird. Jede Undichtigkeit der Bindestellen gibt sich jetzt zu erkennen. Falls sich eine solche herausstellt, wird der Kitt unter Aufrechterhaltung der Luftverdünnung erhärten gelassen und dann mit mehr Asbest und „Stratina" gedichtet, bis der Apparat dicht genug ist, um unverändert die volle Saugkraft des Gummigebläses über Nacht auszuhalten. Es ist wahrscheinlich, dass bei sachgemässem Zusammenbau der Stratinakitt nicht zu den tiefsten Asbestschichten vordringt, denn der Gebrauch eines solchen Apparats während eines Jahres bei Verwendung flüchtiger Flüssigkeiten bis zu Temperaturen wenige Grade unterhalb des Siedepunkts hat niemals Spuren durch die Dämpfe gelöster Substanzen wahrnehmen lassen. Falls sich in dieser Hinsicht Schwierigkeiten ergeben sollten, kann das Tropfende gehoben werden, bis der verengte Teil sich eben innerhalb des Zapfens befindet; ein aus einem Stück Bleiblech geschnittener Ring kann dann aufgesetzt werden, der dann jede derartige Einwirkung verhindert, ausgenommen für Dämpfe korrodierender Flüssigkeiten.

Die Luftröhre wird nun mittels „Stratina" in das dritte Loch der Scheibe eingesetzt. Der trockene Kitt sowohl hier wie auf dem Zapfen wird mit einer Schicht von Gips überdeckt, der mit Leinöl (oder einem Gemisch von Baryumsulfat, Graphit und Leinöl) angefeuchtet worden war, überzogen und dann mit einem Amalgam, das man sich durch Sättigen von Quecksilber mit Stanniol bei 70° herstellt, festgestopft. Das Amalgam kann auch allein für diesen Zweck verwendet werden. Auf diese Weise ist der Kitt vor der Einwirkung des Wassers geschützt, und er kann doch im Falle eines Unfalls leicht mit Hilfe eines Messers entfernt werden, so dass sich der Apparat nach einfachem Eintauchen in reines Wasser wieder auseinandernehmen lässt.

Dann werden nach Entfernung der Gummischläuche die obern Enden der Luftkapillaren und der Luftröhre durch die Löcher der Deckelscheibe geführt, welche 10 bis 11 cm oberhalb der andern befestigt wird. Die Luftröhre wird mit einem Gummistopfen in einem der grossen Löcher befestigt, während man jede der beiden Luftkapillaren an zwei gut anliegende Blöcke von Holz oder Glas ankittet, von denen der eine über, der andere unter der Platte aufgekittet werden soll. Es ist zweckmässiger, die Röhren auf diese Weise mittelbar an dem obern Teil anzubringen, als sie unmittelbar und fest in den Deckel

einzusetzen, denn dann müssten die Löcher einen kleinern Durchmesser haben, als es jetzt der Fall ist, und wenn dieselben nicht genau den richtigen Abstand besitzen, so würde die Gefahr bestehen, dass die Röhren beim Einsetzen des Deckels zerbrechen.

Ein Stück Gummischlauch, wie man ihn zu den Goochschen Filtriertiegeln verwendet, wird nun über den Rand der untern Scheibe gezogen, so dass er unten und oben übersteht, und so werden, wenn notwendig, noch weitere Stücke Gummischlauch darüber gezogen, bis das Luftgefäss auf den untern wenigen Millimetern wasserdicht aufsitzt. Es ragt dann genug von dem obern Rand der Scheibe heraus, um der Hand einen Griff darzubieten, wenn das Luftgefäss nach einer Bestimmung abgenommen werden soll, und auf diese Weise ist die Gefahr eines Abbrechens der Luftkapillaren beim Ausüben eines drehenden Zugs vermieden. Es können auch zu dem gleichen Zweck kurze Stücke eines schweren Glasstabs in zwei Löcher auf gegenüberliegenden Seiten der obern Scheibenfläche eingekittet werden, aber das erstere Verfahren hat sich als ganz zweckmässig erwiesen, besonders wenn die Scheibe oben einige Millimeter weiter ist als unten, also Korkform besitzt.

Der nächste und letzte Schritt beim Zusammenbau ist die Ermittlung der Stellung des Deckels, die eingehalten werden muss, damit die Bodenfläche des Mundstücks horizontal ist, so dass er für jede Bestimmung in diese Lage gebracht werden kann. Das kann leicht beim Aufsetzen der Deckelscheibe getan werden, wenn man sich versichert hat, dass diese der Bodenfläche des Mundstücks parallel ist, bevor man es festkittet. Dann ist es nur notwendig, zuzusehen, dass der Deckel vor jeder Bestimmung in zwei Richtungen horizontal steht. Um dies am bequemsten auszuführen, wird ein Mikroskopdeckgläschen mittels eines Tropfens Glycerin zeitweise auf der Bodenfläche des Mundstücks befestigt und der Deckel bewegt, bis die Beobachtung der Ränder der beiden Oberflächen von allen Richtungen aus zeigt, dass der Deckel dem Mundstück parallel ist, worauf das Festkitten erfolgt. Falls dies beim Zusammenbauen nicht durchgeführt worden ist, so ist es notwendig, mittels einer auf drei Beinen (von denen zwei einstellbar sind) montierten Libelle die Abweichung festzustellen, welche der Deckel von der Horizontalstellung aufweist, und die eingehalten werden muss, um den Boden des Mundstücks horizontal zu stellen. Vor jeder Bestimmung muss dann die eingestellte Libelle, die vorher an der richtigen Stelle angemacht worden ist, auf die drei Marken auf dem Deckel gesetzt und dieser gehoben oder gesenkt werden, bis die Blase auf ihre Marke einsteht[1]).

[1]) Bei den neun Apparaten, die im hiesigen Laboratorium in dauerndem Ge-

Das Temperaturbad.

Um die Temperatur des entstehenden und fallenden Tropfens festzustellen, ist es notwendig, dass der Apparat bis unter die Biegung der Tropfröhre in Wasser eintaucht. Die Temperatur der Tropfröhre selbst oder der ausgesetzten Teile muss selbstverständlich gleich der Temperatur der tropfenden Flüssigkeit sein, denn während des langsamen Durchgangs durch diese Glasmasse muss sich die kleine Flüssigkeitsmenge mit ihr rasch ins Gleichgewicht setzen, selbst wenn die Temperatur des Vorratsgefässes etwas abweichen sollte. Die Erhitzung in einem Luftbad, die einen viel einfachern Tropfapparat anwenden lassen würde, ist nicht durchführbar, obgleich viel Zeit darauf verwendet wurde, eine solche ausfindig zu machen. Aus diesem Grunde darf geschlossen werden, dass die hier beschriebene Art des Apparats, die für den Gebrauch in einem Wasserbad bestimmt ist, von allen möglichen Formen die einfachste darstellt, wenn die Temperatur genau bestimmt sein soll.

Das Wasserbad, das selbstverständlich durchsichtig sein muss, ist am zweckmässigsten ein solches für alle Temperaturen von 0 bis 90°, wie es in allerletzter Zeit von Morgan beschrieben worden ist. In diesem wird der Apparat selbst auf einen (2 bis 3 cm tiefen) Messingring gesetzt, der gerade in die Rille der Deckelplatte passt und dauernd an dem Deckel des Wasserbads befestigt ist. Dieser letztere ist so anzubringen, dass er gehoben und gesenkt werden kann, um die Abweichung des Deckels von der horizontalen Lage hervorzubringen, die erforderlich ist, um die horizontale Lage des Bodens des Mundstücks zu bewirken. Das kann durch Verwendung kleiner Holz- oder Kartonstückchen erreicht werden, oder man kann das Bad selbst auf ein Gestell setzen, das mit drei Nivellierschrauben ausgestattet ist.

Falls ein solches Bad nicht zur Verfügung steht, kann das in der Figur abgebildete verwendet werden, das durch den Dampf einer siedenden Flüssigkeit geheizt wird. Das Wassergefäss ist hier 18 cm hoch und 9·5 cm im Durchmesser, und sein oberer Rand passt in die Rille der Deckelscheibe, oder aber der obere Teil kann auf einen Messingring gesetzt werden, der in einem grössern Wassergefäss durch einen Kork in seiner Lage gehalten wird. Das äussere Gefäss ist ein 2·5-Liter-Jenaer Becherglas, dessen Boden zur Erleichterung der Blasenbildung mit Glasperlen bedeckt ist. Der Korkring des äussern Gefässes ist mit

brauch sind, ist dies erforderlich gewesen infolge des Umstandes, dass die beiden Luftkapillaren in den Deckel eingeschliffen waren, so dass dieser nur eine einzige Lage einnehmen konnte, die gewöhnlich nicht die richtige war. Die Libellen wurden von W. und L. E. Gurley in Troy N. Y. besonders hergestellt.

einem Kühler versehen und fest mit Stanniol umwickelt, um den Dampf daran zu hindern, sich in ihm zu verdichten und das Becherglas zu sprengen. Durch Übergiessen des mit Stanniol überkleideten Korkrings mit einer Schicht Gips, nachdem das Wassergefäss eingesetzt worden ist, und Überziehen des Gipses mit einer Schicht des Zinnamalgams wird der Dampfverlust auf ein Minimum beschränkt, und Lösungen sowohl als auch reine Flüssigkeiten können als Siedeflüssigkeit benutzt werden. An einem Tage kann, z. B. bei Benutzung von Äther oder Chloroform, die Temperatur des Wasserbades auf $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten werden. Von einem Tage zum andern indessen wird sich die erhaltene Temperatur natürlich mit den Änderungen des Barometerstandes ändern. Die erste Erhitzung mit Äther und die zweite mit Chloroform auf dem gewöhnlichen kleinen elektrischen Ofen geben sehr befriedigende Resultate. Gerade wie bei dem obigen Wasserbad wird hier die Spitze mittels Holz- oder Kartonstückchen in die richtige Lage gebracht, oder der Ofen ist auf einem einstellbaren Gestell montiert.

Ausführung der Gewichtsbestimmung eines fallenden Tropfens.

Vor Ingebrauchnahme des Apparats müssen die Tropfröhre und die Luftkapillaren mit Bichromat-Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und Äther gründlich gereinigt werden (wobei besonders darauf zu achten ist, alle Spuren von Lanolin zu entfernen) und dann in einem Luftstrom getrocknet werden. Das Wägegefäss, d. i. dasjenige auf der Tropfseite, wird nun gereinigt, mit einem Stück Leinwand trocken gewischt, auf seinen Zapfen aufgesetzt und ein Gummiband, das an einem Haken befestigt ist, um dasselbe herumgelegt und an dem andern Haken angemacht. Das Rohr von dem Gummigebläse wird nun mit der Luftkapillare auf der Tropfseite verbunden, und auf das Gebläse wird bei geschlossenem Hahn durch Drehen des Schraubenkopfes der Klammer ein Druck ausgeübt. Das Übersaugen des Tropfens auf diese Weise gestattet eine Regulierung, die ganz unmöglich ist, wenn der Tropfen übergedrückt wird, und überdies ist dem Dampf auf der einen Seite durch die Flüssigkeit, auf der andern durch das Gebläse der Ausweg versperrt. Während der Druck auf dem Gebläse aufrecht erhalten wird, setzt man das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit halbgefüllte Vorratsgefäss auf seinen Zapfen und befestigt es ebenso wie das andere Gefäss mit Hilfe eines Gummibandes. Die Erzeugung des Luftdrucks hat hier den Zweck, die Flüssigkeit daran zu verhindern, in der Kapillare über die Oberfläche der Vorratsflüssigkeit zu steigen, bis die Messung ausgeführt werden soll. Dann fliesst die Flüssigkeit durch die *trockene* Röhre

und hat so nicht die Möglichkeit, kleine Flüssigkeitsfäden vor sich herzutreiben, wie sie entstehen, und unentdeckt bleiben könnten, falls die Flüssigkeit zuerst in der Kapillare stände und dann hinausgedrückt würde. Das Luftgefäss wird nun dicht an die Scheibe gebracht, um die beiden Gefässe vor dem Wasser des Bades zu schützen, und dann auf jeder Seite durch ein Gummiband befestigt, das von dem Haken aus um den untern Teil der Luftkapillare und dann wieder um den Haken läuft.

Der Apparat wird dann in das Bad von konstanter Temperatur gesetzt und stehen gelassen, bis er die richtige Temperatur angenommen hat, etwa 20 bis 40 Minuten. Er soll nie länger in dem Wasser belassen werden als unbedingt notwendig, besonders nicht über Nacht, denn andernfalls kann sich leicht eine undichte Stelle ausbilden, was mindestens eine neue Dichtung mit Amalgam, wenn nicht ein neues Einsetzen des Mundstücks erforderlich machen würde. Die Thermometerkugel soll sich immer gerade bei der Biegung der Tropfröhre befinden und immer in der Mitte zwischen den beiden Schenkeln. Das Thermometer wird durch einen Kork im zweiten grossen Loch des Deckels gehalten. Ein kleines, in das Luftrohr gesetztes Thermometer, mit der Kugel im Luftgefäss, zeigt manchmal eine Abweichung von 0·2°, aber die richtige Temperatur der Flüssigkeit, während sie tropft, ist, wie oben erwähnt, diejenige des Rohrs, durch das sie hindurchgeht, d. i. die Temperatur des äussern Thermometers. Während der Apparat im Bade steht, wird der obere Teil unter Verwendung einer Libelle in die Stellung gebracht, die zur Erzeugung einer konstanten horizontalen Lage des Bodens des Mundstücks notwendig ist. Während dieser Wartezeit muss noch auf das Gebläse Druck ausgeübt werden, um den Meniskus in dem im Vorratsgefäss befindlichen Ende der Tropfröhre tiefzuhalten. Wenn die Temperatur höher ist als die Zimmertemperatur, wird dies natürlich selbsttätig bewirkt, denn die Luft im Wägegefäss erwärmt sich rascher als die Flüssigkeit, und da sie keinen andern Ausweg hat, so drückt sie die Flüssigkeit in der Röhre zurück.

Wenn nun die Temperatur eingestellt ist, der Boden des Mundstücks sich in der richtigen Lage befindet, und das Gebläse zur Hälfte zusammengedrückt ist, wird die Flüssigkeit sehr langsam übergesaugt, indem man die Druckschraube nachlässt, bis sich ein Tropfen an der Spitze bildet. Hier offenbart sich die vollkommene und absolute Beherrschung des Tropfens, wenn man ihn durch eine Lupe betrachtet, besonders falls man den Apparat gegen einen hellen Hintergrund stellt, so dass der glänzende Lichtfleck im Tropfen Zu- und Abnahmen zeigt,

die auf keine andere Weise zu beobachten wären. Es ist zweckmässig, sich in diesem Stadium im Beherrschen des Tropfens zu üben (d. h. zuerst nicht zu versuchen, eine Wägung auszuführen), da dies später viel Mühe und Verdruss ersparen wird. Wenn eine Wägung ausgeführt werden soll, lässt man den an dem Mundstück einmal ausgebildeten Tropfen hängen, und hält ihn fünf Minuten lang so nahe wie möglich der maximalen Grösse. Dies hat den Zweck, das Wägegefäss mit Dampf zu sättigen, so dass der erste Tropfen, der hinabfallen soll vor den Änderungen infolge der Verdampfung, wodurch die Beherrschung seiner Geschwindigkeit erschwert werden könnte, bewahrt wird. Bei hohen Temperaturen, d. h. in der Nähe des Siedepunkts, ist die Menge der Flüssigkeit, die zur Sättigung des Wägegefässes mit Dampf notwendig ist, zuweilen gleich dem Gewicht eines fallenden Tropfens.

Nachdem der Tropfen fünf Minuten lang gehangen war, werden 30 Tropfen fallen gelassen, wobei die Zahl mit Hilfe eines Kerbholzes verfolgt wird. Es ist hier zu beachten, dass sich jeder Tropfen im Augenblick des Abfallens mit unendlich kleiner Geschwindigkeit bilden muss und daher zuletzt ausschliesslich durch sein eigenes Gewicht zum Abfallen gebracht werden soll. Der durch die Lupe gegen einen beleuchteten weissen Hintergrund sichtbare helle Fleck im Tropfen muss während der Bildung des letztern sehr genau verfolgt werden, und besonders im allerletzten Augenblick ist die grösste Sorgfalt auf die Erfüllung der obigen Bedingung zu verwenden. Die Bildungsgeschwindigkeit kann, ausgenommen in diesem letzten Augenblick, verhältnismässig gross sein, so dass das Fallen der 30 Tropfen nicht notwendig mehr als 15 bis 30 Minuten erfordern muss. Die beste Methode der Erzeugung des Tropfens ist vielleicht, mit einer solchen Saugwirkung des Gebläses zu beginnen, dass sich der Tropfen ziemlich schnell bildet, und dann die Saugkraft allmählich und kontinuierlich abzuschwächen, bis der helle Fleck nur noch das geringst mögliche Wachstum zeigt, und der Tropfen durch sein Gewicht allein abfällt. Wenn der letzte Tropfen abgefallen ist, wird die an dem Mundstück befindliche Flüssigkeit sehr langsam zurückgedrängt, bis der Meniskus gerade an dem Ende des Mundstücks ist, und die Kapillare selbst gefüllt bleibt. Falls sich die Flüssigkeit in der Nähe ihres Siedepunkts befindet — und vielleicht zweckmässigerweise in allen Fällen — wird die gesamte Zeit, die zwischen dem Übertreiben des Verdampfungstropfens und dem Augenblick des Einstellens des Meniskus in dem Mundstück liegt, aufnotiert.

Der Apparat wird jetzt aus dem Bad entfernt und auf einen gummi-

überzogenen Ring (in dem sich eine Öffnung befindet, durch welche der Apparat schnell hindurchgeschoben werden kann) gesetzt, so dass der Deckel aufruht, oberflächlich mit einem Handtuch getrocknet, worauf das Luftgefäss abgenommen wird. All dies ist möglichst schnell auszuführen. Dann wird das Vorratsgefäss entfernt, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Flüssigkeit in der Kapillare mit ihrem Meniskus am Mundstück bleibt, das dauernd aufmerksam zu beobachten ist. Hiernach wird das Vorratsende der Tropfröhre mit einem Leinwandtuch berührt (wobei, falls notwendig, das Gebläse ein wenig zusammengedrückt wird), bis sich die Flüssigkeit in der Kapillare in einer Säule und nicht in gebrochenem Faden in die Leinwand zieht, ohne Verlust von Dampf, der eintreten würde, wenn letztere Bedingung nicht erfüllt wäre. Sobald man sich überzeugt hat, dass in der Kapillare keine Spur von Flüssigkeit zurückgeblieben ist, wird ein kleines Glas mit Wasser von Zimmertemperatur (oder Eis bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten) so gehoben, dass das Wägegefäss darin eintaucht, und dass das Wasser etwas höher steht als die Flüssigkeit im Wägegefäss. In dieser Lage verbleibt es eine Minute. Diese Behandlung bewirkt die Verdichtung des Dampfs im Gefäss, der Tropfröhre und der Luftkapillare und entfernt zum grössten Teil diejenigen Flüssigkeitsmengen, die sich schon auf dem Zapfen oder dem Mundstück kondensiert haben können — und ausserdem verursacht dieses Verfahren die Abkühlung der Flüssigkeit selbst, so dass sich der Verlust infolge von Verdampfung während der Entfernung des Gefässes vom Zapfen und des sofort darauf folgenden Einsetzens des Glasstopfens auf ein Mindestmass beschränkt. Trotzdem sollte diese Überführung immer so rasch wie möglich vorgenommen werden und auch jedesmal auf die gleiche Weise.

Beim Wägen des Gefässes mit der abgefallenen Flüssigkeit ist die befriedigendste Methode, dasselbe mit einem Stück Leinwand bis zu konstantem Gewicht abzuwischen, d. h. nachdem man zunächst das Gewicht annähernd festgestellt hat, werden Gefäss und Stopfen immer von neuem abgewischt, bis sich durch weiteres Abwischen das unmittelbar darauf beobachtete Gewicht nicht mehr ändert. Der Glasstopfen des Gefässes muss natürlich dicht schliessen, sonst werden bei flüchtigen Flüssigkeiten Verluste auf der Wage zu beobachten sein. Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten (die 5 bis 15° über Zimmertemperatur sieden) muss ein Kork an Stelle des Glasstopfens gesetzt werden, und es muss ein Vorversuch ausgeführt werden, um festzustellen, ob sich kein Verlust beobachten lässt, wenn das Gefäss, nachdem es zehn Minuten auf der Wage gestanden war, abgewischt und gewogen wird.

Das hier beobachtete Gewicht ist natürlich, was im Auge behalten werden muss, nicht das Gewicht des Gefässes plus demjenigen der 30 Tropfen, denn es ist vermehrt um das Gewicht des Dampfs, der sich aus dem hängenden Tropfen in fünf Minuten gebildet hat, und vermindert um dasjenige des Dampfs, der sowohl vom hängenden Tropfen als auch von den abgefallenen verloren worden ist und durch das kalte Wasser nicht verdichtet worden sein mag. Wir können deshalb nicht einfach das Gewicht des leeren Gefässes plus demjenigen des aus dem hängenden Tropfen in fünf Minuten gebildeten Dampfs abziehen und dann erwarten, das Gewicht der 30 Tropfen zu erhalten, ausgenommen dort, wo die Temperatur so niedrig ist, dass praktisch keine Verdampfung eintritt, d. h. dort, wo der Dampfdruck bei jener Temperatur nur einige Millimeter beträgt. Ferner kann eine Destillation vom hängenden Tropfen zur Flüssigkeit der bereits abgefallenen oder umgekehrt stattgefunden haben. Diese würde nicht in Rechnung gezogen worden sein.

Um alle diese möglichen Kombinationen zu berücksichtigen und sie zu eliminieren, wird das Wägegefäss gereinigt, trocken gewischt und dann wieder an seine Stelle zurückgesetzt, nachdem man die Luftkapillare auf der Tropfseite und die Tropfröhre mit Äther gereinigt und durch einen Luftstrom getrocknet hat. Der Apparat wird hierauf wieder genau so wie vorher zusammengesetzt und in das Bad von der gleichen Temperatur gebracht. Dann wird nochmals, nachdem sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hat, und der Deckel horizontal gestellt worden ist, ein Tropfen übergetrieben und fünf Minuten lang hängen gelassen. Danach lässt man fünf Tropfen sich bilden und abfallen, gerade so wie früher bei den 30 Tropfen verfahren wurde. Hier aber wird die Flüssigkeit nicht unmittelbar darauf zurückgetrieben, sondern der sechste Tropfen wird (nahezu) bei seiner maximalen Grösse hängen gelassen, bis die gleiche Gesamtzeit verstrichen ist (vom Übertreiben des Verdampfungstropfens bis zum Abfallen des letzten Tropfens) wie bei den 30, worauf die Flüssigkeit zurückgezogen wird, bis sich der Meniskus gerade am Mundstück befindet. Der Apparat wird jetzt entfernt, wobei alles genau ebenso gemacht wird wie vorher, und das Wägegefäss und der Stopfen werden bis zu konstantem Gewicht gewischt.

Dieses Gewicht wird natürlich nicht das Gewicht des Gefässes und der fünf Tropfen allein sein, sondern das Gewicht des Gefässes und der fünf Tropfen, vermehrt um das Gewicht des Dampfs aus einem fünf Minuten lang hängenden Tropfen, vermindert um genau das **gleiche Gesamtgewicht,** das durch Verdampfung aus allen Quellen wäh-

rend der 30-Tropfen-Bestimmung verloren wurde. Durch Subtraktion des **ganzen** Gewichts dieser fünf Tropfen von dem Gewicht der früher bestimmten 30 müssen wir das Gewicht von 25 Tropfen der Flüssigkeit, die aus dem betreffenden Mundstück ausgeflossen ist, erhalten. Hieraus können wir das Gewicht eines einzelnen fallenden Tropfens, nicht beeinflusst durch Verdampfung, selbst wenn die Temperatur nur wenige Grade vom Siedepunkt entfernt ist, ermitteln. Wenn die Verdampfung der abgefallenen Tropfen so beträchtlich ist, dass die fünf Tropfen den Boden des Gefässes nicht mehr bedecken und nicht die gleiche verdampfende Oberfläche bilden, wie die 30, so können natürlich statt der fünf Tropfen zehn fallen gelassen werden, in welchem Falle dann durch Subtraktion das Gewicht von 20 anstatt von 25 Tropfen erhalten werden würde.

Ob hier alle Möglichkeiten von Verlusten berücksichtigt worden sind, ist unmöglich zu entscheiden. Es ist jedoch ganz sicher, dass diese Methode der Korrektur bei allen Temperaturen, selbst bis zu 4° vom Siedepunkt, in sich übereinstimmende Ergebnisse liefert.

Beim Gebrauch dieser Methode ist es bei einer neuen Flüssigkeit durchaus erforderlich, sich zu vergewissern, dass im letzten Augenblick vor dem Abfallen des Tropfens vollkommene Beherrschung möglich ist, denn andernfalls erhält man ein falsches Resultat. Die Frage nach der Beherrschung des Tropfens löst sich gewöhnlich in eine Frage nach der Grösse des Mundstücks und deren Beziehung zur Grösse des an ihm gebildeten Tropfens auf. So ist das Volumen eines Tropfens von Tetrachlorkohlenstoff so klein, dass es unmöglich ist, ihn an einem Mundstück zu beherrschen, das breiter als 4·6 mm ist, denn er verspritzt plötzlich im letzten Augenblick und führt zu zu hohen Resultaten. Dies lässt sich indessen immer aus der Beobachtung des ersten Tropfens vorhersagen. Bei den bisherigen Untersuchungen ist keine Flüssigkeit gefunden worden, die man an einem Mundstück von dieser Grösse nicht in der Gewalt gehabt hätte, während alle Flüssigkeiten, mit einer oder zwei Ausnahmen, an Mundstücken bis zu 6 mm oder mehr, leicht beherrscht werden können.

Ferner ist sehr darauf zu achten, dass der zweite und die folgenden Tropfen von gleicher Grösse sind, d. h. dass die aufeinanderfolgenden Tropfen zum gleichen Resultat führen wie ein einziger. Man beobachtet manchmal bei Pyridin, dass der zweite Tropfen kleiner ist als der erste. Das Gegenmittel in diesem Fall, das bei jeder neuen Flüssigkeit mindestens einmal angewendet werden sollte, besteht darin, nach dem Abfallen des ersten Tropfens den Rest zurückzutreiben, bis sich der

Meniskus gerade am Mundstück befindet, und den zweiten Tropfen von dort aus zu erzeugen, und dieses Verfahren fortzusetzen, bis die gewünschte Zahl von Tropfen erhalten worden ist. Dieser Unterschied ist durch die Lupe gewöhnlich als eine Änderung des Profils des Tropfens zu beobachten. Möglicherweise beruht dieses Ergebnis auf dem Umstand, dass der nach dem Abfallen des Tropfens zurückbleibende Rest beim Einnehmen seiner Lage eine andere Gestalt annimmt, als er haben würde, wenn er sich aus der Kapillare heraus langsam ansammelte. Welches immer aber die Ursache sein möge, so behebt die befürwortete Methode den Übelstand, während in allen andern Fällen diese Methode die gleichen Resultate liefert wie die gewöhnliche.

In der nächsten Abhandlung dieser Reihe wird die Eichung eines Mundstücks und die Berechnung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts aus dem Tropfengewicht betrachtet werden, während in den folgenden, die in der nächsten Zukunft erscheinen sollen, die mit den 50 oder mehr untersuchten Flüssigkeiten an Mundstücken verschiedener Durchmesser bereits erhaltenen Resultate ihre Wiedergabe finden werden.

Laboratory of Physical Chemistry.
Januar 1911.

Studien über die Photohaloide. II.

Von

W. Reinders.

(Eingegangen am 20. 4. 11.)

Die Konstitution der Photohaloide.

Über die Form in der das Übermass Silber in den Photohaloiden und dem latenten Bild gebunden ist, bestehen zwei Theorien: die Silberabsorptionstheorie und die Subhaloidtheorie.

Nach der ersten Theorie [Abegg[1]), Richard Lorenz[2]), Lüppo-Cramer[3])] sind die Photohaloide Absorptionsverbindungen von kolloidem Silber mit den normalen Haloiden.

Nach der zweiten Theorie sind in den Photohaloiden ein oder mehrere Subhaloide der allgemeinen Formel $Ag_m Cl_{m-x}$ enthalten[4]). Luther[5]) nimmt die Existenz eines einzigen Subhaloids Ag_2X an. Baur[6]) denkt sich das Ag_2Cl in vier verschiedenen Modifikationen der Farben Rot, Gelb, Grün oder Blau, die alle vier gleich grosse Stabilität besitzen und mit $AgCl$ eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen bilden. Trivelli[7]) und Schaum[8]) endlich setzen die Existenz einer Reihe von Subhaloiden, eines α-, β-, γ- und δ-Subhaloids voraus, welche abnehmenden Chlorgehalt haben sollen und nach Trivelli die Formel Ag_8Cl_7, Ag_8Cl_6, Ag_8Cl_5, Ag_8Cl_4 haben könnten.

Obwohl die grosse Übereinstimmung, welche das kolloide Silber mit den Photohaloiden zeigt, sowohl in der Verschiedenheit wie in der Art ihrer Färbung, auf mehr als eine blosse Zufälligkeit hinweist, hat sich die Mehrzahl der heutigen Photochemiker (Luther, Schaum,

---

[1]) Wied. Ann. **62**, 425 (1897); Phot. Korresp. Nr. 464.

[2]) Elektrolyse geschmolzener Salze II, 64.

[3]) Kolloidchemie und Photographie 1908, 70.

[4]) Photographie I, 2, 217 (1906).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1899).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 614 (1903); Jahrb. f. Photogr. 1904, 609.

[7]) Verslag. Kon. Akad. v. W. te Amsterdam 1909, 707; Zeitschr. f. wissensch. Photographie **6**, 197, 358 (1908).

[8]) Z. f. Elektroch. **14**, 483 (1908).

Eder, Sheppard und Mees) für die Subhaloidtheorie erklärt. Meines Erachtens aber mit Unrecht.

Was sind die Gründe, auf die sich die Subhaloidtheorie stützt?

1. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel. Das Verhalten der Photohaloide gegen Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure u. a. ist sehr verschieden, je nach ihrer Zusammensetzung und Herstellungsweise.

Man kann die Photohaloide auf zweierlei Art bereiten: a) durch Lichtwirkung auf das normale Haloid, b) synthetisch, auf rein chemischem Weg.

Durch Lichtwirkung können höchstens 6 bis 9% Chlor ausgetrieben werden[1]), einem Verhältnis von $Ag:Cl$ wie $1:0{\cdot}83$ oder $1:0{\cdot}75$ entsprechend.

Durch Synthese kann man ein Rohprodukt mit jeder gewünschten Zusammensetzung, variierend von Ag bis $AgCl$, bereiten. Am einfachsten geschieht dies durch kolloides Silber mit einer berechneten Menge Chlorsilber zu versetzen. Oft schon sofort und sonst nach Zusatz von etwas Salzsäure fällt dann das Photohaloid aus.

Sowohl das durch Lichtwirkung wie das synthetisch hergestellte Photochlorid verlieren durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Salzsäure, Chromsäure, Persulfat usw. sehr leicht den grössten Teil ihres Silbers, indem ein heller gefärbtes Photochlorid, welches von Carey Lea das reine Photochlorid genannt wurde, zurückbleibt.

Das Übermass Silber in diesem Photochlorid ist sehr gering, höchstens 1 bis 2%, gewöhnlich aber nur einige Zehntelprozente oder weniger. Dieser letzte Rest wird von Oxydationsmitteln nur sehr langsam oder gar nicht gelöst.

Auch das latente Bild wird von den meisten Oxydationsmitteln wohl geschwächt, aber nicht ganz zerstört.

Man hat nun diese relative Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, welche das reine Photochlorid und das latente Bild zeigen, durch die Annahme eines Subhaloids zu deuten versucht.

Man muss dann aber sogleich annehmen, dass dieses Subhaloid nicht identisch ist mit den Subhaloiden der Zusammensetzung Ag_2X, von denen bei den Untersuchungen von Luther und Baur die Rede ist, und die durch Synthese hergestellt wurden. Denn alle synthetisch hergestellten Photohaloide der Zusammensetzung Ag_2X werden von Salpetersäure sehr leicht angegriffen. Es müsste also eine besondere Modifikation dieses Subhaloids sein.

---

[1]) Hitchcock, Eders Jahrb. f. Phot. 1892, 301; 1893, 85; 1900, 535.

Es fragt sich aber weiter: In welcher Form befindet sich dieses hypothetische Subhaloid in den Photochloriden? Als eine freie Phase, wie man erwarten sollte nach der jetzt üblichen Theorie der Entwicklung des latenten Bildes, welche die Entwicklung zurückführt auf eine Keimwirkung des aus dem Subhaloid gebildeten Silbers auf eine an Silber übersättigte Lösung? Besonders zur Erklärung der physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren, bei der das Chlorsilber nicht gelöst wird, ist diese Annahme geboten. Aber dann sollte man das Subhaloid auch von dem Übermass Chlorsilber trennen können, und das ist nie gelungen.

Als eine feste Lösung in dem unzersetzten Chlorsilber? Aber dann wird die Erklärung der Entwicklung durch Keimwirkung, welche auf der Annahme einer Heterogenität beruht, wenig verständlich. Ausserdem wird dann die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel zurückgeführt auf die schützende Wirkung des unlöslichen Chlorsilbers, und ist die Annahme eines widerstandsfähigen Subchlorids überflüssig.

Weit einfacher wird aber die Erklärung, wenn man das kristallisierte Photochlorid betrachtet und sieht, wie die Färbung homogen durch den ganzen Kristall hindurch verteilt ist. Annehmend, dass sie von kolloidem Silber herrührt, ist deutlich, dass ein Oxydationsmittel ohne Einfluss bleibt, weil das Silber von dem einhüllenden festen Salz geschützt wird. Diese Einwirkung kann nur an der Oberfläche stattfinden oder nur so weit, wie der Wirkungskreis des Oxydationsmittels im Kristalle reicht. Sehr feinkörniges Photohaloid wird deshalb weiter ausgebleicht werden wie grobkörniges, und sogar vollkommen[1]). Auch die Diffusionsgeschwindigkeit und das Eindringungsvermögen des Oxydationsmittels ist von Einfluss. Die Farbe der Photohaloide und auch das latente Bild verschwinden in Chlor- und Bromwasser, während sie der Einwirkung von Salpetersäure widerstehen[2]). Chlor und Brom diffundieren offenbar schneller wie Salpetersäure. Auch bei der Belichtung, wo die umgekehrte Reaktion stattfindet, und Halogen aus dem Kristall entweicht, zeigt sich, dass die Halogene leicht durch den Kristall diffundieren können.

2. Die Potentialmessungen von Luther und Baur. Luther[3]) schüttelte metallisches Silber mit steigenden Mengen Chlorwasser und bestimmte das Oxydationspotential der erhaltenen Lösung an einer

[1]) Lüppo-Cramer, Phot. Probl. 63.

[2]) Baur, Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie II_1, 687; Carey Lea, Amer. Journ. of Science **33**, 361.

[3]) Loc. cit.

Platinelektrode. Er fand dieses konstant gleich 0·55 Volt, solange das Verhältnis der verwendeten Mengen Chlor und Silber kleiner als 1 : 2 war. Beim Verhältnis $Ag : Cl = 1 : 2$ stieg das Potential plötzlich auf 1·45 Volt und blieb dann bei weiterm Zusatz von Chlor bis zum Verhältnis $Ag : Cl = 1 : 1$ konstant.

Dies würde darauf deuten, dass die Lösungen mit dem konstanten Potential von 0·55 Volt gesättigt sind bezüglich der Phasen Ag und Ag_2Cl, die Lösungen mit dem Potential 1·45 Volt bezüglich der Phasen Ag_2Cl und $AgCl$. Ag_2Cl wäre also als selbständige Phase in diesen Photohaloiden enthalten.

Spätere Messungen von Baur[1]), der statt metallischen Silbers kolloides benutzte, ergaben für das Potential unterhalb Ag_2Cl 0·55 Volt, oberhalb Ag_2Cl aber nur 0·85 Volt; sie reduzierten also den von Luther bei Ag_2Cl gefundenen Potentialsprung von 0·90 Volt auf nur 0·30 Volt.

Heyer[2]) endlich, der unter Luthers Leitung die Potentialmessungen nochmals wiederholte, aber statt Chlorwasser Gemische von Ferro- und Ferrisalzen benutzte, welche ein viel konstanteres Oxydationspotential zeigen, fand, dass dieser Potentialsprung gänzlich fortfällt. Von einer Lösung mit Oxydationspotential 0·66 Volt konnte Silber bis weit über Ag_2Cl (bis $Ag : Cl = 1 : 0·73$) oxydiert werden, von einer Lösung mit Potential 0·64 Volt wurde $AgCl$ aber bis zum Verhältnis $Ag : Cl = 1 : 0·26$ reduziert.

Die ersten Messungen von Luther und Baur werden also durch die genauern Bestimmungen von Heyer entkräftet[3]), und Heyer schliesst dann auch (loc. cit. S. 63): „. . . . . so ist kein Grund vorhanden, die Existenz von Subchlorid anzunehmen entgegen allen frühern Behauptungen“.

Trotzdem werden immer noch hier und da die ältern Messungen von Luther und Baur als Stütze für die Subhaloidtheorie angeführt, ohne Grund aber.

Die Existenz eines stabilen Subhaloids Ag_2Cl würde auch in Widerspruch sein mit dem Verhalten des rohen Photochlorids gegen Salpetersäure und mit der Tatsache, dass metallisches Silberpulver und Chlorsilber auch nach wochenlangem Schütteln in einer ammoniakalischen Silberlösung keine Spur von einer Verbindung zeigen.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1904, 609.

[2]) Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid, Inaug.-Dissertation Leipzig 1902.

[3]) Siehe auch die ausführliche Diskussion dieser Messungen bei H. Weiss, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 305 (1906).

3. Das thermodynamische Argument von Luther. Heyer beschreibt in seiner Dissertation (S. 22) folgenden Versuch von Luther: „In einem an beiden Enden geschlossenen Röhrchen befand sich in der einen Hälfte feuchtes Chlorsilber, in der andern metallisches Silber in Form eines feinen Silberspiegels. Bei längerer Belichtung färbte sich nun nicht nur das Chlorsilber, sondern auch das Silber verlor seinen Glanz und nahm eine violette Färbung an.“ Es widerspräche dem zweiten Hauptsatze, wenn dabei zu gleicher Zeit Chlorsilber in Chlor und Silber gespalten und aus Chlor und Silber gebildet würde. Solch ein Widerspruch besteht nicht, wenn die Bildung eines Subhaloids oder einer festen Lösung von Silber in Chlorsilber angenommen wird.

Dieser Versuch ist mehrmals als Argument für die Subhaloidtheorie angeführt worden[1]. Sie ist aber nur dann entscheidend, wenn während der Bestrahlung die Lichtintensität ungeändert bleibt. Verringert sich diese, nachdem bei einer gewissen Lichtstärke das Gleichgewicht erreicht ist, so wird, indem der Gleichgewichtsdruck des Chlors abnimmt mit der Lichtintensität, ein Teil des gebildeten Chlors wieder verschwinden müssen, und sowohl der Silberspiegel wie das durch Belichtung gebildete Silber können dann angegriffen werden.

Auch ist möglich, dass die violette Färbung des Silbers eine andere Ursache hat und nicht von Chlorsilber herrührt. The Svedberg[2] hat nämlich beobachtet, dass eine mit Wasser bedeckte Silberplatte bei Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe, mit einer Nernstlampe oder mit Röntgenstrahlen zerstäubt wird, und sich nach einiger Zeit eine kolloide Silberlösung bildet. Eine derartige Zerstäubung könnte auch bei dem Versuch Luthers aufgetreten sein.

Solange also die Bedingungen, unter denen die Violettfärbung des Silbers stattfindet, nicht genau angegeben sind, und die Zusammensetzung dieser violetten Haut unbekannt bleibt, kann aus diesem Experiment wenig geschlossen werden, und ist es gewiss nicht ein Beweis für die Existenz eines Subhaloids der Formel Ag_2X.

4. Die Analogie mit Silbersubfluorid. Keines von allen Subhaloiden von Chlor, Brom und Jod ist je in reinem Zustande erhalten worden. Wohl sind von Guntz[3] derartige Subhaloide beschrieben, welche bei der Einwirkung von PCl_3, HCl, HBr usw. auf Silberfluorid entstehen sollten; die spätern Untersuchungen, z. B. von Heyer,

[1] Z. B. Schaum, Z. f. Elektroch. **14**, 484 (1908).
[2] Kolloid-Zeitschrift **6**, 179 (1910).
[3] Compt. rend. **112**, 821 und 1212 (1890).

haben aber gezeigt, dass diese Stoffe sich in nichts von einem Gemisch von Silber und normalem Haloid unterscheiden.

Das einzige Subhaloid, dessen Existenz Wahrscheinlichkeit hat, ist das Silberfluorid. Guntz[1]) hat diese Verbindung als ein goldgelbes Pulver durch Erhitzen von Silberpulver mit einer konzentrierten AgF-Lösung auf 50 bis 90° erhalten. Seine Versuche sind von Wöhler und Rodewald[2]) und neuerdings von Eisenreich[3]) bestätigt worden.

Dieses Subfluorid unterscheidet sich aber sowohl in der Farbe wie in der geringen Lichtempfindlichkeit so sehr von den oft dunkel und sehr verschieden gefärbten Photochloriden, dass man die Eigenschaften dieser Photohaloide schwerlich durch die Annahme, dass sie ein dem Subfluorid ähnliches Subchlorid oder Subbromid enthalten, erklären kann. Auch ist die Lösung des Silberfluorids, mit der das Silber in Gleichgewicht ist, farblos, gleich wie die Lösung von Silber in Silbernitratlösung[4]). Das Argentoion ist also nicht gefärbt, und sehr wahrscheinlich wird dann auch eine feste Argentoverbindung in reinem Zustande nicht oder nur schwach gefärbt sein.

5. Die Geschwindigkeit der Chlorierung des Silbers ist gross bei Gemischen von Silber und Chlorsilber unterhalb der Zusammensetzung Ag_2Cl, klein bei denjenigen oberhalb Ag_2Cl. Auch dieses Verhalten ist als Argument für die Existenz eines Subchlorids angeführt worden[5]).

Es ist aber selbstverständlich, dass diese Reaktion gross anfängt und klein schliesst. Solange aber keine exakten Messungen dieser Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen, ist eine Trennung in das, was man gross und was klein nennen will, sehr willkürlich, und haben auch die Schlüsse, die man daraus zieht, keinen Grund.

Auch die Farbenempfindlichkeit soll nach Baur[6]) auf ein oder mehrere Subhaloide deuten, indem diese Eigenschaft erst bei den Photohaloiden mit mehr als 50% Chlor (auf 100 Ag) auftritt und bei denjenigen unterhalb dieser Zusammensetzung fehlt.

Erstens ist aber wieder fraglich, ob eine so scharfe Trennung gemacht werden kann, indem nach Carey Lea auch das kolloide

---

[1]) Compt. rend. **110**, 1337 (1890).

[2]) Z. f. anorg. Chemie **61**, 54 (1909). G. Rodewald, Die Reindarstellung bekannter und neuer Subhaloide. Inaugural-Dissertation, Karlsruhe 1908.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 643 (1911).

[4]) E. Bose, Z. f. Elektroch. **13**, 477 (1907); **14**, 314 (1908); G. Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 513 (1910).

[5]) Baur, Abeggs Handbuch anorg. Chemie II 1, 677.

[6]) Loc. cit.

Silber farbenempfindlich ist, und Baur bei den Photochloriden mit 57 bis 69% Cl eine schwächere Empfindlichkeit beobachtet wie bei denjenigen mit 80 bis 99% Chlor.

Zweitens aber ist auch die Erklärung, welche Baur von diesem Verhalten gibt, durch die Annahme von wenigstens vier Modifikationen des Halbchlorsilbers verschiedener Farbe (eine rote, gelbe, blaue usw.), die durch Bestrahlung ineinander übergehen können, wenig zutreffend. Denn dann sollte man eine maximale Farbenempfindlichkeit erwarten bei Ag_2Cl, und bleibt unerklärt, warum die Photohaloide mit weniger als 50% Chlor nicht oder wenig farbenempfindlich sind.

Auch hier fehlt also der Grund für die Annahme von Subhaloiden.

6. Trivelli[1]) und Schaum[2]) haben zur Erklärung des Solarisationsphänomens die Existenz einer Reihe von Subhaloiden mit abnehmendem Chlorgehalt, eines α, β, γ und δ Subhaloids, angenommen. Diese verschiedenen Subhaloide sollten in dem ungeänderten Silberhaloid als feste Lösung aufgelöst sein.

Abgesehen noch von der Unzulässlichkeit einer so grossen Zahl hypothetischer Stoffe, ist auch die Annahme, dass diese Stoffe eine feste Lösung in dem unzersetzten Chlorsilber — homogene Mischkristalle also — bilden sollten, schwer in Übereinstimmung mit der Keimtheorie der Entwicklung zu bringen, wie dies schon auf S. 358 betont ist. Die Keimtheorie setzt die Anwesenheit von Keimen, also einer neuen Phase voraus; es seien diese auch regelmässig wie ein Kolloid in dem festen Chlorsilber verteilt. Und ein homogener Mischkristall von Ag_mCl_{m-n} in $AgCl$ enthält ebenso wenig Keime wie das reine Chlorsilber. Man könnte nun annehmen, dass diese verschiedenen Subhaloide als freie Phasen neben dem ungeänderten Chlorsilber vorhanden seien. Aber dann bleibt wieder die Frage, warum man sie nie isolieren kann, ungelöst.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass kein einziges der Argumente, welche zur Stütze der Subhaloidtheorie herangezogen werden, zutreffend ist, und dass weder die Annahme eines oder mehrerer Subchloride (-bromide) der Formel Ag_2Cl (Ag_2Br), noch die einer festen Lösung des Subchlorids in dem ungeänderten Chlorsilber berechtigt ist.

Erwähnen wir jetzt die Tatsachen, welche darauf deuten, dass die Photohaloide ihre Eigenschaften einem Gehalt an kolloidem Silber verdanken.

---

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 1908, 773; 1909, 707.

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 483 (1908).

1. Die verschiedenen Farben des kolloiden Silbers sind Gelb, Braun, Rosa, Rot, Violett, Blau, Grün.

Die Farben der Photohaloide sind Gelb, Orange, Rosa, Rot, Violett, Blau oder Grün.

2. Die Photohaloide entstehen, wenn Silber und Silberhaloid gleichzeitig aus kolloidaler Lösung gefällt werden[1]).

3. Kristallisiertes Photochlorid entsteht durch Verdampfen von Ammoniak aus einer gemischten Lösung von Silberchlorid und kolloidem Silber[2]).

4. In konzentriertem Ammoniak löst sich das Photochlorid mit Zurücklassung eines Restes von schwarzem, unlöslichem Silber. In verdünntem Ammoniak oder in konzentriertem Ammoniak, dem ein Schutzkolloid zugeteilt ist, löst sich das Photochlorid ohne Rest, indem sich eine kolloide Silberlösung bildet, dessen Farbe variiert mit der Farbe des Photochlorids. Kupferfarbiges Photochlorid bildet eine gelbe, rotes eine braungelbe und blaues Photochlorid eine rote Lösung[2]).

Der Überschuss an Silber muss also in dem festen Photochlorid in ähnlicher Form enthalten sein wie in der Lösung, also auch in dem feinzerteilten kolloiden Zustand.

5. Die Tatsache, dass ein Salz freies Metall in kolloidem Zustande absorbiert, ist nicht beschränkt auf Silberhaloid und Silber. Auch kolloides Gold wird von Chlorsilber aufgenommen und kolloides Silber von andern Salzen[3]).

6. Die Photohaloide sind lichtempfindlich. In weissem Lichte werden sie rot, violett und endlich blau; in gefärbtem Licht können sie die Farbe des bestrahlenden Lichtes annehmen[4]).

Auch kolloides Silber ist lichtempfindlich und kann je nach der Bereitungsart und der ursprünglichen Farbe, durch Bestrahlung seine Farbe ändern. Carrey Lea sagt darüber[5]): „Alle diese Formen des Silbers werden vom Lichte beeinflusst. *A* und *B* (brillant blaugrün wenn trocken, rot, lila, blau oder grün wenn feucht) erhalten durch einige Stunden Sonnenbelichtung einen bräunlichen Ton. Mit *C* (goldglänzend wenn trocken, dunkelbraun wenn feucht) ist die Sache ganz verschieden, die Farbe wechselt von Rotgold zu Gelbgold.

[1]) Lüppo-Cramer, Phot. Probl. 1907.

[2]) Siehe meine erste Mitteilung.

[3]) Lüppo-Cramer, Phot. Probl. und meine erste Mitteilung.

[4]) Carey Lea, Amer. J. f. Science [3] **33**, 349 (1887); Wiener, Wied. Ann. **55**, 225 (1895); Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 613 (1903). Weiter auch meine erste Mitteilung.

[5]) Amer. J. f. Science [3] **38**, 47 (1889).

Lüppo-Cramer[1]) hat weiter beobachtet, dass eine Lösung von Silbernitrat und Gelatine, welche durch Zusatz von Hydrochinon im Dunkein zu einem graublauen Silbersol reduziert war, durch Belichtung nacheinander blau, violett, rot und gelbbraun wurde.

Merkwürdig sind weiter die Beobachtungen von Waterhouse[2]). Er fand, dass versilberte Glas- oder Kupferplatten nach ein- oder zweistündiger Belichtung Spuren eines sichtbaren Lichtbildes zeigten, das mit Quecksilberdampf oder mit einer Lösung von Ferrosulfat und Silbernitrat (physikalische Entwicklung) deutlich hervorgerufen werden konnte.

Nach sehr langer Belichtung entstand bei der Entwicklung mit Quecksilber ein umgekehrtes Bild: das Quecksilber setzte sich an den nichtbelichteten Stellen ab, während es bei kürzerer Belichtung nur auf den belichteten Stellen niedergeschlagen wurde.

Wir haben hier also das Solarisationsphänomen, das zwar in einigen Details Unterschiede mit der Solarisation in Bromsilbergelatine zeigt, aber die Möglichkeit schafft, die Solarisation in diesen Platten auf eine Änderung in den physikalischen Zustand der vom Lichte abgeschiedenen Silberteilchen zurückzuführen.

7. Zum Schluss steht die Frage nach der Konstitution der Photohaloide nicht allein. Auch bei den Haloiden der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle treffen wir Verbindungen, welche mehr Metall enthalten als das normale Haloid und sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Alkali in Wasser lösen.

Am meisten bekannt ist das in der Natur vorkommende blaue Steinsalz, das sich auch künstlich erzeugen lässt.

1. durch Einwirkung von Natriumdampf auf farbloses Steinsalz[3]);

2. durch Bestrahlung von farblosem Steinsalz mit Radium[4]) oder Kathodenstrahlen[5]). Man erhält dann gelb- oder braungefärbte Kristalle, deren Farbintensität von aussen nach innen abnimmt. Durch Erhitzen wird die Farbe blau.

Auch lange Bestrahlung mit Röntgenlicht erzeugt eine Gelbfärbung, welche sich homogen durch den ganzen Kristall hindurch erstreckt[6]). Diese Kristalle sind farbenempfindlich.

---

[1]) Kolloid-Zeitschrift **7**, 99 (1910).

[2]) Proc. Roy. Soc. **66**, 490 (1900).

[3]) Rose, Pogg. Ann. **120**, 1 (1861); Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 156 (1907).

[4]) Giesel, Deutsche Physik. Ges. 1900. Sitz. v. 5. Jan. Goldstein, Ber. d. Berl. Akad. 1901. Sitz. v. 21. Febr.

[5]) Goldstein, Wied. Ann. **54**, 371 (1895).

[6]) Holzknecht, nach Angabe von Siedentopf, Physik. Zeitschr. **6**, 855 (1908). Eine originelle Publikation von Holzknecht habe ich vergebens gesucht.

Durch Erhitzung ändert sich die Farbe dieser Kristalle. Sie geht durch Gelbbraun, Rosa und Violett hin nach Blau. Das ist also dieselbe Reihenfolge der Farben wie sie bei der Farbenänderung der Silberphotohaloide durch Belichtung beobachtet wurde.

Auch KCl, KBr, KJ, KF und CaF_2 können, wie Wöhler und Kasarnowsky[1]) gezeigt haben, auf ähnliche Weise von Kalium- oder Natriumdampf oder durch Bestrahlung gefärbt werden. Hierbei werden auch wieder die verschiedenen Farben wie Gelb, Braun, Rosa, Rot, Violett und Blau erhalten, die durch Erhitzen ineinander übergehen können[2]).

Das in diesen Salzen in Überschuss enthaltene Metall beträgt höchstens 2 bis 3 Prozent, gewöhnlich aber nur einige Zehntel eines Prozentes oder weniger.

Sowohl in den Bildungsweisen, wie in der Zusammensetzung, den Farben und den Farbenänderungen, besteht also eine vollkommene Analogie zwischen diesen Salzen und den Silberhaloiden, und man könnte sogar den Namen Photohaloide auch auf diese gefärbten Alkalisalze ausdehnen.

Über die Form, in der das Übermass von Metall gebunden ist, sind auch hier wieder zwei Theorien aufgestellt worden, eine Subhaloidtheorie und eine Absorptionstheorie. Durch die schönen Untersuchungen von Siedentopf[3]) ist jetzt wohl der Kampf zugunsten der letztern Auffassung entschieden.

Siedentopf hat verschiedene Steinsalzpräparate, sowohl natürlich vorkommende, wie künstlich gefärbte, ultramikroskopisch untersucht und eine vollkommene Übereinstimmung zwischen diesen Färbungen und denen des Goldrubinglases gefunden. Auch hier war der färbende Bestandteil heterogener Natur, bestand er aus ultramikroskopischen Teilchen, welche oft in regelmässigen Reihen, nach bestimmten Kristallflächen geordnet, in dem Kristall enthalten waren. Bei Seitenbeleuchtung strahlten sie verschiedene Farben aus. Aus verschiedenen Gründen kommt er zu dem Schluss, dass diese färbenden Teilchen ultramikroskopische Kristalle von metallischem Natrium sind, welche in den ultramikroskopischen Gefügeklüften des Kristalls eingeschlossen sind.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass alle Eigenschaften

---

[1]) Wöhler und Kasarnowsky, Z. f. anorg. Chemie **47**, 353 (1905).

[2]) Auch bei der Elektrolyse geschmolzener Salze entstehen dergleichen kolloide Metallsolen, für die R. Lorenz den Namen „Pyrosole" vorgeschlagen hat (Gedenkboek von J. M. van Bemmelen, S. 395).

[3]) Physik. Zeitschr. **6**, 855 (1905).

darauf hinweisen, dass die Photohaloide normale Silbersalze sind, welche von einer kleinen Quantität kolloiden Silbers gefärbt sind. Über die Weise, in der die kolloiden Silberteilchen in dem Silberhaloidkristall verteilt sind, kann man sich dann eine ähnliche Vorstellung machen, wie Siedentopf gegeben hat für die Verteilung des metallischen Natriums in dem blauen Steinsalz. Die verschiedenen Eigenschaften der Photohaloide und des latenten Bildes müssen dann zurückgeführt werden auf die Zahl, die Form und die Verteilung dieser kolloiden Silberteilchen in dem festen Silberhaloid.

Wenn wir weiter sehen, wie dieselbe Reihenfolge der Farben: Gelb, Orange, Rot, Violett, Blau, welche man bei der Reduktion von Gold- oder Silberlösungen bemerken kann, und die schliesst mit der Koagulation des Metalls, auch bei der Belichtung der Photohaloide beobachtet wird, so ist es wahrscheinlich, dass die Verschiedenheit der Farben des Photohaloids hauptsächlich einem Grössenunterschied der Silberteilchen zugeschrieben werden muss. Nähere Untersuchungen über die Absorption anderer Stoffe in den Chlorsilberkristallen, über die demnächst berichtet werden wird, müssen diese Ansichten bestätigen.

Delft, Anorg. Chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule. April 1911.

Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Erscheinung Allotropie. II[1]).

Von

A. Smits und H. L. de Leeuw.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 11.)

Wie schon früher[2]) von einem von uns (Smits) hervorgehoben wurde, lässt obengenannte Theorie erwarten, dass bei jedem Stoff, welcher die Erscheinung der heterogenen Allotropie, also Monotropie oder Enantiotropie, zeigt, auch die Erscheinung der homogenen Allotropie bestehen wird, weil beide Erscheinungen aufs engste miteinander zusammenhängen.

Bei den monotropen und enantiotropen Stoffen können wir also auf Grund dieser Theorie erwarten, dass jeder Dampf, jede Flüssigkeit oder feste Phase im stabilen Zustande aus einem innerlichen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten besteht.

Daraus folgt, dass, wenn man die Temperatur so rapid verändert, dass das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, der zusammengesetzte Charakter des Stoffs zutage tritt, wobei dann der Endsiedepunkt, bzw. Endschmelzpunkt höher oder tiefer als der unäre stabile Siedepunkt, bzw. Schmelzpunkt liegen wird, abhängig von dem Typus des Pseudosystems und von der Richtung der Linie, welche das innerliche Gleichgewicht in der Dampf-, bzw. Flüssigkeitsphase angibt.

Wie schon in der vorigen Mitteilung[3]) über diesen Gegenstand gezeigt wurde, ist dieses in der Tat bei den Schmelzpunktsbestimmungen des rhombischen Schwefels beobachtet worden.

Der erste Stoff, welcher in dieser Richtung ausführlich von uns studiert wurde, war der weisse Phosphor. Die Theorie hat darauf hingewiesen, dass nicht allein der violette, sondern auch der weisse Phosphor aus verschiedenen Molekülarten aufgebaut ist, so dass sie auf die Möglichkeit hinwies, dass man von dieser metastabilen Modifikation

---

[1]) Schon publiziert Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 24. Dez. 1910, 802.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

[3]) Loc. cit.

die Komplexität würde beweisen können. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt, und zwar so überzeugend, dass man vorläufig keinen andern Stoff nennen kann, mittels dessen die Richtigkeit der Theorie so einfach und scharf bewiesen werden kann.

Bevor dieses Resultat erhalten wurde, hatten wir eine Schwierigkeit zu überwinden, welche bei der Bereitung von reinem Phosphor auftrat. Es stellte sich nämlich heraus, dass keine der bekannten Methoden ein Produkt lieferte, das selbst bei sehr langsamem Erwärmen unär schmolz, d. h. immer wurde ein Stoff erhalten, welcher ein Schmelztrajekt besass. Weil die Schmelzwärme des weissen Phosphors so klein ist (nämlich 5 Kal.), kann natürlich eine äusserst kleine Quantität des zweiten Stoffs schon ein merkbares Schmelztrajekt verursachen, und daher war es vorauszusehen, dass die Bereitung eines bei einer und und derselben Temperatur schmelzenden Produkts besondere Schwierigkeit machen würde.

Auf Grund unseres Befunds, dass die letzten Verunreinigungen hauptsächlich aus den Oxyden des Phosphors bestehen, welche bei den gebräuchlichen Reinigungsmethoden (Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Destillation mit Wasserdampf usw.) sich nicht genügend von dem Phosphor .separieren liessen, wurde ein Apparat angefertigt (siehe Fig. 1), in welchem der Phosphor im Vakuum destilliert

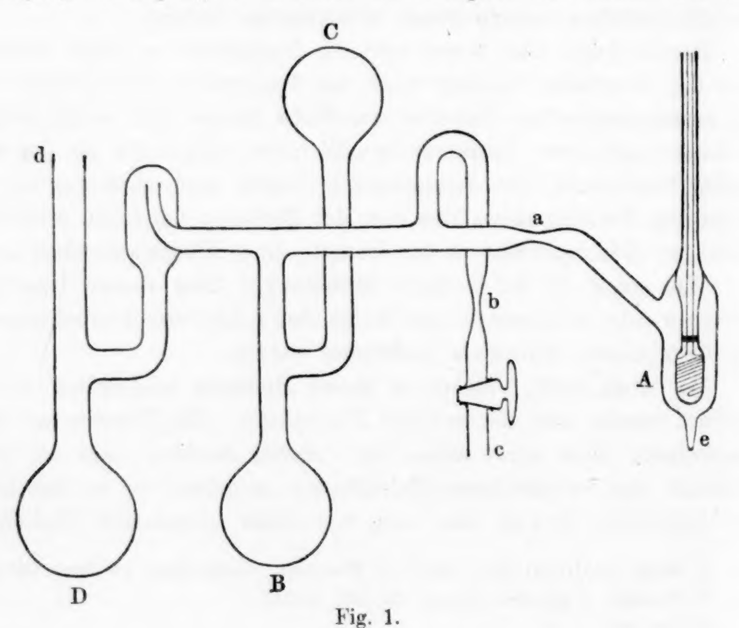


Fig. 1.

wurde und sodann einer partiellen Kristallisation unterworfen werden konnte, um schliesslich also gereinigt in das Schmelzgefäss mit eingeschmolzenem Widerstandsthermometer übergeführt zu werden.

In Fig. 1 ist A das genannte Schmelzgefäss mit eingeschmolzenem Widerstandsthermometer; dieses Gefäss ist mit drei Kugeln $B_{(200\,ccm)}$ $C_{(200\,ccm)}$ und $D_{(500\,ccm)}$ verbunden, von denen die letzte anfangs mit Wasser beschickt, später zu drei Vierteln mit Stücken weissen Phosphors gefüllt worden war. Nachdem der Phosphor unter Wasser geschmolzen und danach durch Abkühlung fest geworden war, wurde das Wasser bis auf eine dünne Wasserschicht entfernt und sodann das Rohr d abgeschmolzen.

Das Rohr c wurde hierauf mit zwei hintereinander gestellten U-förmigen Röhren verbunden, deren letzte an die Gaedepumpe angeschlossen war.

Die erste U-förmige Röhre wurde in ein Dewarsches Gefäss mit fester Kohlensäure und Alkohol gestellt und diente dazu, den Wasserdampf zu kondensieren, während die zweite U-förmige Röhre in flüssige Luft getaucht wurde, um die letzten Spuren von flüchtigen Bestandteilen und auch Phosphordampf zurückzuhalten, damit ein hohes Vakuum erhalten werden konnte.

Erstens wurde jetzt der Apparat luftleer gepumpt und die Kugel D vorsichtig mit der Flamme erwärmt, um das Wasser abzudestillieren.

Sobald das Wasser anscheinend völlig entfernt worden war, wurde der Phosphor noch eine halbe Stunde im Vakuum zum Sieden erhitzt, um ganz sicher zu sein, dass auch das vom Phosphor aufgelöste Wasser vollkommen fortgeschafft worden war. Nachdem die Verbindung des Apparats mit der Pumpe durch Abschmelzen bei b aufgehoben worden war, wurde der Phosphor zu drei Vierteln nach B überdestilliert, wobei man eine Flüssigkeit erhielt, welche anfangs einigermassen opalisierte, doch später vollkommen klar und farblos war. Dieser Phosphor, welcher, wie sich später zeigte, ebenso rein oder noch reiner wie das reinste Produkt war, welches man auf anderm Wege erhalten kann, war für unsern Zweck noch nicht rein genug, und ebensowenig das Produkt, das man nach wiederholter Destillation erhält, weil das Experiment ergab, dass dieser Phosphor auf keinerlei Weise zu scharfer Schmelzung gebracht werden konnte.

Um jetzt die Reinigung weiter zu treiben, wurde der Phosphor welcher sich in Kugel B befand, beinahe ganz geschmolzen und darauf durch langsame Abkühlung wieder zum Kristallisieren gebracht.

Als die Masse zu drei Vierteln fest geworden war, wurde dann

die restierende Flüssigkeit durch Schiefstellung des Apparats in C übergeführt und dort durch stellenweise Abkühlung zum Erstarren gebracht.

Diese Manipulation wurde vielfach wiederholt, wobei die in B zurückbleibende Masse nicht allein fortwährend im Schmelzpunkt stieg, sondern auch immer schöner kristallinisch wurde.

Als durch diese wiederholte partielle Kristallisation und Entfernung der Flüssigkeit vier Fünftel der ursprünglich in B befindlich gewesenen Menge in den Kolben C gebracht worden war, wurde das Gefäss A mit dem in B zurückgebliebenen Phosphor gefüllt, indem dieser in B geschmolzen und hierauf durch Schiefstellung des Apparats nach A fliessen gelassen wurde. Durch Abschmelzen bei a wurde jetzt die Verbindung des Schmelzgefässes mit dem übrigen Teil des Apparats unterbrochen, und es konnte mit den Experimenten angefangen werden.

Das erste Experiment bestand darin, dass das Schmelzgefäss mit dem vollkommen farblosen und wunderschön kristallisierten Phosphor, nachdem es zwei Tage in einem Bad von 43° aufgestellt worden war, plötzlich in einen Thermostaten von 50° eingesenkt wurde, wobei alle zehn Sekunden mittels eines Galvanometers, welches mit dem Widerstandsthermometer durch eine Wheatstonesche Brücke verbunden war, die Temperatur abgelesen wurde.

Das Resultat dieses Experiments erhellt aus Fig. 2[1]), welche die Temperatur als Funktion der Zeit angibt. Diese Kurve zeigt, dass auf diese Weise ein äusserst kleines Schmelztrajekt von 0·02° gefunden wurde, so dass wir behaupten können, die unäre Schmelztemperatur des weissen Phosphors bestimmt zu haben.

Hierbei muss aber noch erwähnt werden, dass, obwohl die Temperaturdifferenzen auf 0·01° genau sind, der absolute Wert vielleicht einer kleinen Korrektion bedarf, weil ein Bad, das nach einem kontrollierten Normalthermometer die Temperatur von 44° besass, vorläufig als einer der Eichpunkte gewählt worden ist.

---

[1]) In Fig. 2 fängt die Kurve in a bei $\pm$ 43·5° langsamer zu steigen an, weil in den äussersten Schichten des Phosphors, welche wärmer sind als die Schicht, die mit dem Thermometer in Berührung ist, schon Schmelzung auftritt. Wäre dies nicht der Fall gewesen, dann wäre die unterbrochene Linie beobachtet worden, und also bei 43·96° plötzlich Schmelzung eingetreten. Von b bis c ist die Steigung äusserst gering. Bei C aber fängt die Kurve an schneller zu steigen, weil wegen der geringen Oberfläche des festen Stoffs das heterogene Gleichgewicht sich nicht mehr genügend schnell einstellt, um die zugeführte Wärme durch Schmelzung des festen Stoffs völlig zu absorbieren. Wäre dies doch der Fall, so würde auch hier der Temperaturverlauf so gewesen sein, wie von der unterbrochenen Linie angegeben ist, und die Schmelzung würde sich bei 43·98° vollendet haben.

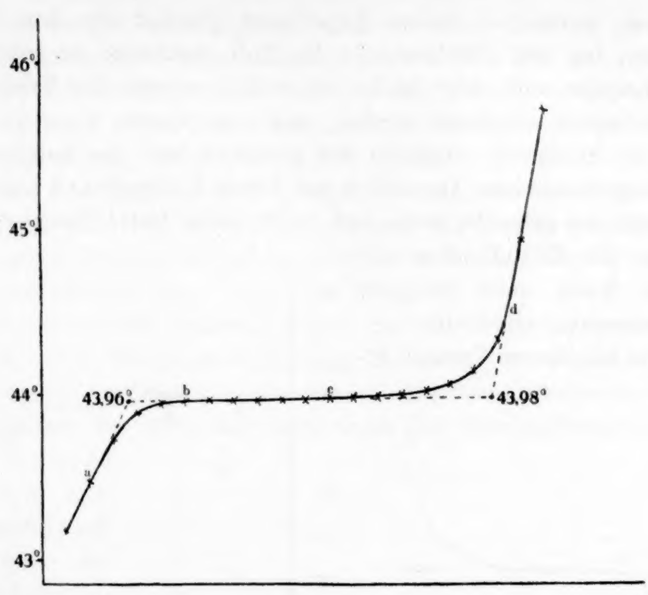


Fig. 2.

Nachdem also gefunden worden war, dass der von uns erhaltene Phosphor die Eigenschaft besass, unär zu schmelzen, bzw. zu erstarren, wurde untersucht, inwieweit die Komplexität des Phosphors beim schnellen Arbeiten zutage treten kann.

Weil das Resultat am deutlichsten mittels Abkühlungs-, bzw. Erhitzungskurven demonstriert werden kann, werden wir nacheinander die Figg. 3, 4, 5, 6 und 7 besprechen, welche uns einen höchst interessanten Blick auf das innerliche Wesen des weissen Phosphors eröffnen.

Fig. 3 bezieht sich auf das folgende Experiment: Das Schmelzgefäss mit weissem Phosphor hatte 24 Stunden in einem Thermostaten von 40° verweilt und wurde alsdann plötzlich in ein Bad von 50° gebracht.

Aus der Kurve Fig. 3, welche wieder die Temperatur als Funktion der Zeit angibt, folgte, dass die Schmelzung jetzt bei 43·92° anfing und bei 43·96° vollendet war. Aus dem kleinen Schmelztrajekt von 0·04° lässt sich schliessen, dass der Stoff sich beinahe unär verhielt, weniger aber als bei dem ersten Versuch Fig. 2, was sich daraus erklärt, dass das innerliche Gleichgewicht sich hier 4° unterhalb des unären Schmelzpunkts eingestellt hatte.

Bei dem dritten Versuch wurde die Abkühlungskurve bestimmt. Das Schmelzgefäss, das einige Zeit in ein Bad von +46° gestellt wor-

den war, wurde bei diesem Experiment plötzlich aus dem Bad genommen, um die Abkühlung an der Luft stattfinden zu lassen. Weil der Phosphor sich sehr leicht unterkühlt, musste die Kristallisation mittels Impfen eingeleitet werden, und dazu wurde, wenn die Temperatur des Phosphors unterhalb 44° gesunken war, die Kapillare *e* des Schmelzgefässes einen Augenblick mit festem Kohlendioxyd und Alkohol in Berührung gebracht, wobei sich in ihr sofort fester Phosphor bildete, welcher die Kristallisation der grossen Masse unter Steigung der Temperatur einleitete.

Die bei diesem Versuch er-

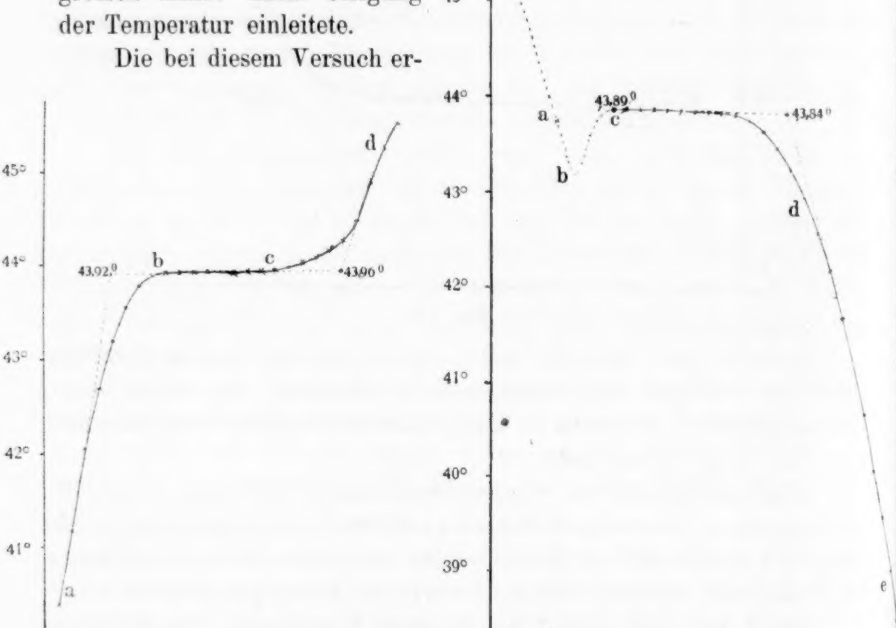


Fig. 3. Fig. 4.

haltene Kurve ist in Fig. 4 wiedergegeben. Hier gibt *a* den Punkt an, wo geimpft wurde; die Temperatur sank noch bis *b*, um darauf bis *c* zu steigen, von welchem Punkte an die Temperatur zuerst sehr langsam, aber dann ziemlich plötzlich schnell zu sinken anfing.

Aus dieser Kurve folgt, dass der Phosphor auch auf diese Weise beinahe unär erstarrt, denn das Erstarrungstrajekt beträgt nur 0·05°; hauptsächlich des ziemlich grossen Temperaturunterschieds mit der Umgebung wegen konnte aber die unäre Schmelztemperatur nicht mehr erreicht werden.

Bei dem vierten Experiment, welches ein sehr wichtiges Resultat

lieferte, wurde das Schmelzgefäss zunächst einige Zeit in siedendes Wasser getaucht und darauf plötzlich in ein Bad von 15° gebracht, um sich so schnell abzukühlen, dass das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann. Nach wenigen Sekunden wurde das Bad wieder entfernt und weiter an der Luft gekühlt.

Wurde dann bei ca. 43·5° geimpft, so stieg die Temperatur über 44°, woraus sich also ergibt, dass, wenn man schnell abkühlt, der flüssige Phosphor schon oberhalb des unären Schmelzpunkts unterkühlt ist.

Darum wurde ein andermal schon oberhalb 44° geimpft, und dabei gelang es, eine Temperatursteigerung bis 45·05° zu erhalten. Nach einiger Übung im Impfen fanden wir noch grössere Temperatursteigerung, nämlich bis 46°, und wenn man von Temperaturen oberhalb 100° plötzlich abkühlt, wird man ohne Zweifel nach dem Impfen ein noch stärkeres Ansteigen der Temperatur beobachten können.

Weil das plötzliche Abkühlen beim Apparat, der aus gewöhnlichem Glas bestand, nicht ohne Gefahr war, wurden diese Kraftversuche unterlassen.

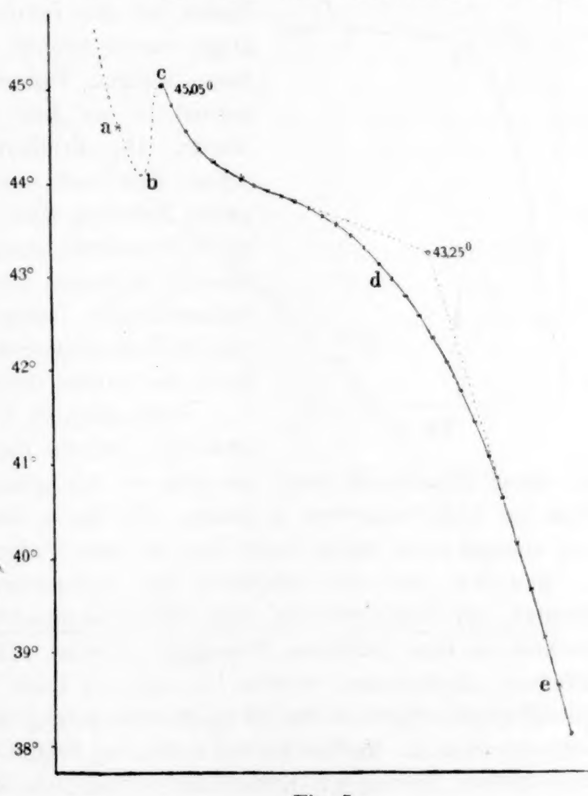


Fig. 5.

Die bei einem dieser Experimente erhaltene Abkühlungskurve ist in Fig. 5 abgebildet. Es ist sehr auffallend, wie diese Kurve von derjenigen in Fig. 4 abweicht, obwohl das Experiment, abgesehen von der Vorgeschichte des Phosphors, in beiden Fällen vollkommen das-

selbe war. Es wurde oberhalb des unären Erstarrungspunkts bei ca. 44·5° geimpft, worauf die Temperatur, welche anfangs noch etwas sank, auf 45·05° stieg, um nachher, anfangs rapid, später weniger schnell und schliesslich sehr geschwind zu sinken.

Die ganze Linie zeigt den Typus einer Erstarrungslinie von einem Gemisch; das Erstarrungstrajekt beträgt hier 1·8°, kann aber noch bedeutend grösser sein (siehe Fig. 7).

Dass der Phosphor, der auf diese Weise maltrătiert worden ist und anfangs zu einem deutlich sichtbaren Konglomerat erstarrt, in festem Zustande mit grosser Geschwindigkeit dem innerlichen Gleichgewichtszustande zustrebt, folgt aus Fig. 6.

Fig. 6.

Die in dieser Figur angegebene Kurve ist eine Erhitzungskurve, welche zeigt, was beobachtet worden ist, als der beim vorigen Versuch gebildete Stoff schnell in ein Bad von 50° gebracht wurde. Die Erhitzungskurve lässt ersehen, dass nach wenigen Minuten eine grosse Näherung zum innerlichen Gleichgewichtszustande stattgefunden hat, aber erreicht ist dieser noch nicht, denn das Schmelztrajekt beträgt ja noch 0·13°, und die Endschmelztemperatur liegt oberhalb des unären Schmelzpunkts.

Schliesslich sei noch auf Fig. 7 hingewiesen, welche die Abkühlungskurve von einem Experiment zeigt, bei dem es uns gelang, die Erstarrung schon bei 46·01° eintreten zu lassen. Die Kurve zeigt, dass der Phosphor diesmal noch stärker binär war als beim vorigen Versuch.

Ehe wir jetzt zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen schreiten, sei daran erinnert, dass, weil Chapman[1]) fand, dass roter Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, schon in der vorigen Mitteilung angenommen worden ist, dass die Linie für das innerliche Flüssigkeitsgleichgewicht bei Temperatursteigerung nach der Seite des α-Phosphors läuft. Machen wir das auch hier, so sind wir gezwungen, im pseudobinären System ein Eutektikum zu zeichnen wie in Fig. 8, weil nur in diesem Falle die beobachteten Erscheinungen erklärt werden können. Die Linie kl_2l_1 gibt die innerlichen Gleichgewichte in der

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 743 (1899).

flüssigen Phase an, während sn sich auf die innerlichen Gleichgewichte in dem festen weissen Phosphor bezieht, so dass s und l_1 die sich im innerlichen Gleichgewicht befindenden festen und flüssigen Phasen angeben, welche beim metastabilen unären Schmelzpunkte des weissen Phosphors koexistieren.

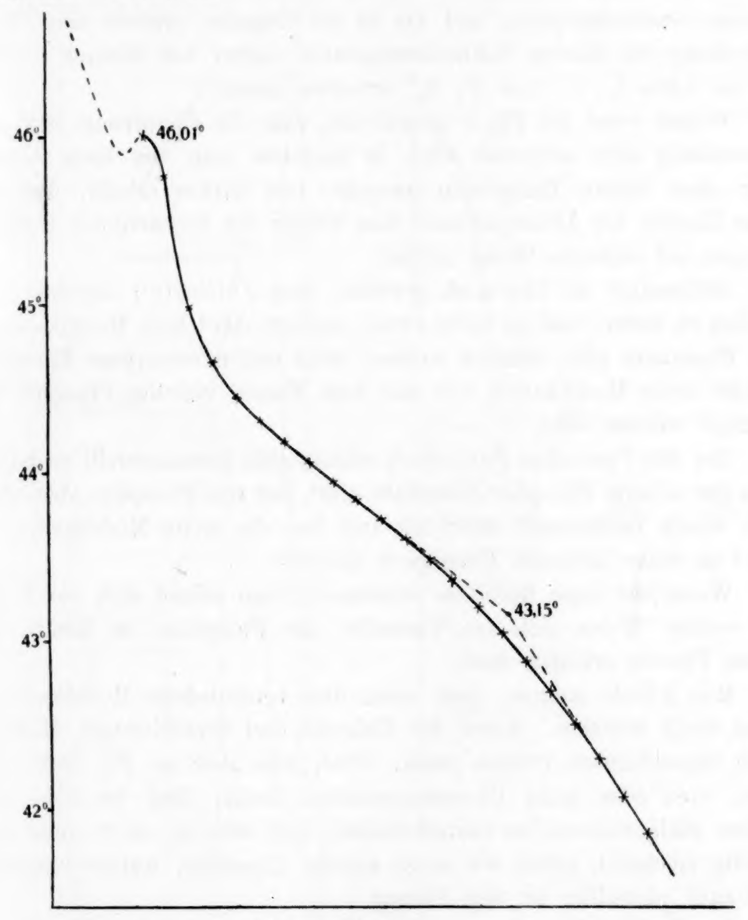


Fig. 7.

Aus dem Verlauf der genannten Gleichgewichtslinien folgt jetzt, dass, wenn wir die Flüssigkeit l_0 sehr schnell abkühlen, so dass das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, die Kristallisation schon bei l_1 auftreten kann, wobei dann, wenn auch während dieses Prozesses innerliche Umsetzungen ausbleiben, ein Erstarrungsprojekt l', l'' beobachtet werden kann. Umgekehrt wird bei schneller

Erhitzung der festen Phase n die Schmelzung schon bei S'_2 anfangen, um bei l_2'' vollendet zu sein, natürlich auch hier wieder unter der Voraussetzung, dass innerliche Umsetzungen vollkommen ausblieben. Die innerlichen Umsetzungen verlaufen aber, besonders wenn die zwei Phasen fest und flüssig miteinander in Kontakt sind, mit ziemlich grosser Geschwindigkeit, und das ist die Ursache, warum eine Überschreitung der unären Schmelztemperatur immer viel kleiner ausfällt, als die Linie l_1', l_1'' und S', S_2'' erwarten lassen.

Weiter weist die Fig. 8 darauf hin, dass die Erstarrung, bzw. die Schmelzung eher auftreten wird, je nachdem man von einer höhern oder einer tiefern Temperatur ausgeht, und daraus erhellt, dass die neue Theorie der Allotropie auch hier wieder die beobachteten Erscheinungen auf einfache Weise erklärt.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass Jolibois[1]) berichtet, gefunden zu haben, dass es nicht zwei, sondern drei feste Modifikationen des Phosphors gibt, nämlich weisser, roter und pyromorpher Phosphor, welche letzte Modifikation hier mit dem Namen violetter Phosphor bezeichnet werden wird.

Bei den Versuchen Jolibois[2]) scheint sich herausgestellt zu haben, dass der violette Phosphor unterhalb 460°, der rote Phosphor aber oberhalb dieser Temperatur stabil ist, und dass die letzte Modifikation bei 610° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt.

Wenn wir diese Resultate annehmen, dann erhebt sich die Frage, auf welche Weise sich das Verhalten des Phosphors im Lichte der neuen Theorie erklären lässt.

Man könnte meinen, dass, wenn drei verschiedene Modifikationen eines Stoffs bestehen, dieses der Existenz drei verschiedener Molekelarten zugeschrieben werden muss; wenn man aber an die Stoffe mit drei, vier oder mehr Übergangspunkten denkt, dann ist diese Annahme einigermassen unwahrscheinlich, und weil sie auch nicht notwendig erscheint, geben wir einer andern Annahme, welche einfacher und auch plausibler ist, den Vorzug.

Das System Phosphor können wir z. B. leicht erklären unter der Annahme, dass nur zwei Molekelarten bestehen, wenn wir nämlich zugleich annehmen, dass die Mischkristallinie zwei Diskontinuitäten enthält.

Diese Annahme findet man in Fig. 8. Die Flüssigkeiten bl koexistieren mit den Mischkristallen bS', während die Flüssigkeiten lc mit den Mischkristallen Sc im Gleichgewicht sind.

---

[1]) Compt. rend. **144,** 284 (1909).

[2]) Compt. rend. **150,** 382 (1910).

In dieser Figur ist S_2 der rote Phosphor bei der unären Schmelztemperatur; unterhalb dieser Temperatur, welche nach Jolibois bei 610° liegt, bleibt der rote Phosphor bis 460° stabil, wo die rote Modi-

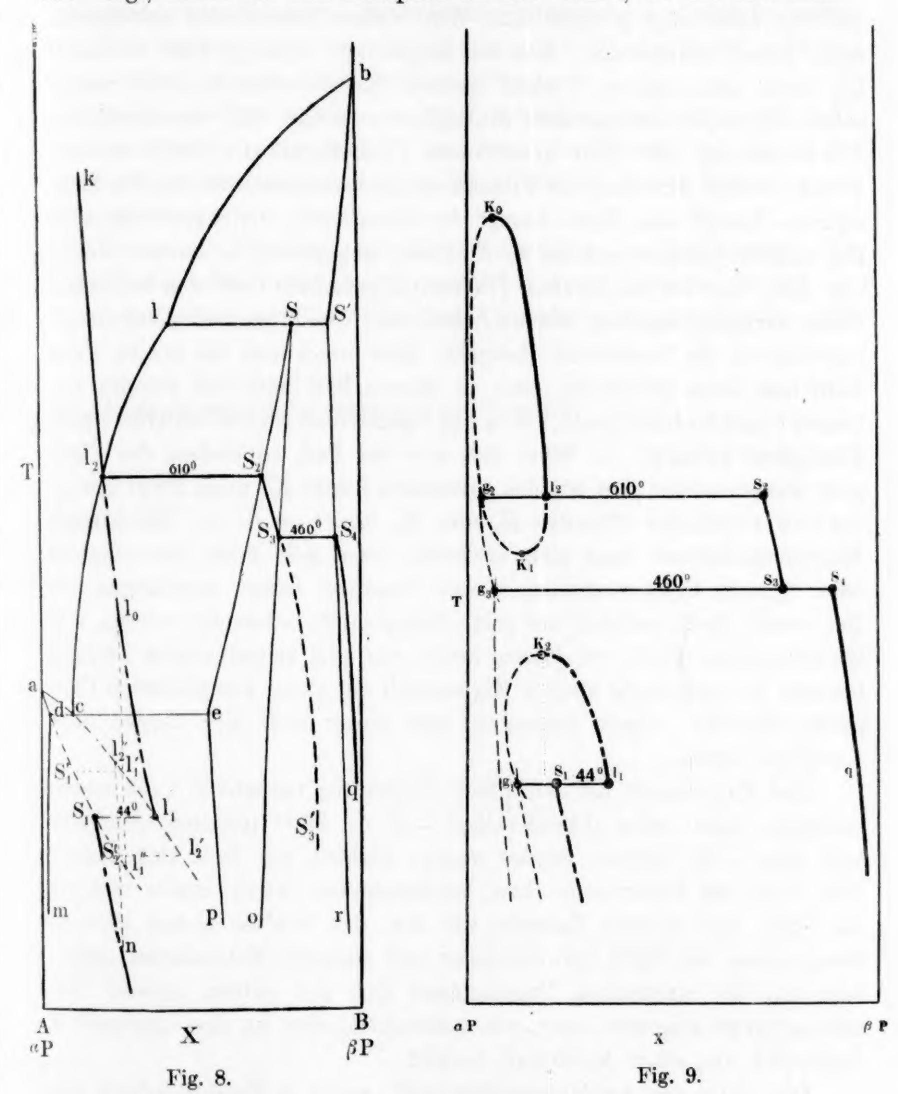


Fig. 8.

Fig. 9.

fikation, welche durch S_3 angegeben wird, sich in die violette Form S_4 transformiert, welche Modifikation unterhalb 460° stabil ist. Weiter kann noch erwähnt werden, dass, wo in der Technik roter Phosphor aus gelbem Phosphor durch Erhitzen auf 280° erhalten wird, von der

Linie $l_2 l_1$ auf $S_3 S_3'$ übergegangen wird, welche letztere aber auch noch metastabil ist, und dass mittels des Katalysators Jod der stabile Zustand des violetten Phosphors erhalten werden kann, welcher auf der Linie $S_4 q$ gelegen ist. Wir wollen hier nicht unterlassen, noch darauf hinzuweisen, dass die Möglichkeit vorliegt, dass die Linie $l_1 l_2$ einen ganz andern Verlauf besitzt. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, dass die metastabile Flüssigkeit unterhalb 610° den kritischen Punkt erreicht. Die hier gezeichnete T, X-Figur gilt für konstanten Druck; hätten wir aber die Projektion der Zweiphasenstreifen für Flüssigkeit—Dampf und Fest—Dampf der innerlichen Gleichgewichte oder des unären Systems auf die T, X-Ebene angegeben, so hätten wir für den Fall, dass die metastabile Flüssigkeit unterhalb 610° den kritischen Punkt erreicht, angeben müssen, dass dort die Flüssigkeitslinie kontinuierlich in die Dampflinie übergeht. Aber wenn man das macht, dann sieht man auch sofort ein, dass in diesem Fall noch ein zweiter kritischer Punkt bestehen muss, wie in Fig. 9 gezeichnet ist, weil bei 610° wieder Flüssigkeit entsteht. — Wäre dies also der Fall, so besässe der Phosphor ausgenommen den stabilen kritischen Punkt K_0, noch zwei metastabile kritische Punkte K_1 und K_2 für $G = L$. — Mit grosser Wahrscheinlichkeit lässt sich erwarten, dass sich diese Besonderheit beim System Cyan vorfindet, dessen Studium schon angefangen ist. Der zweite Stoff, welcher auf seine Komplexität untersucht wurde, war Quecksilber. Weil von diesem Stoffe nur ein kristallisierter Zustand bekannt ist, und keine einzige Eigenschaft auf einen komplizierten Charakter hinweist, wurde vermutet, dass dieser Stoff sich immer unär verhalten würde.

Das Experiment hat nun diese Vermutung tatsächlich vollkommen bestätigt, denn wenn Quecksilber von ca. 300° plötzlich abgekühlt oder von —80° schnell erhitzt wurde, verhielt der Stoff sich immer unär, d. h. das Erstarrungs-, bzw. Schmelztrajekt betrug immer weniger als 0·02°, aus welcher Tatsache wir also den Schluss ziehen können, dass, wenn der Stoff Quecksilber aus mehrern Molekelarten aufgebaut ist, die innerlichen Umsetzungen sich mit extrem grosser Geschwindigkeit abspielen, oder, was wahrscheinlicher ist, dass Quecksilber tatsächlich aus einer Molekelart besteht.

Der dritte von uns untersuchte Stoff, wobei in Zusammenhang mit seinem Übergangspunkte dasselbe erwartet wurde wie beim Phosphor, war Zinn. Das Experiment, dessen Resultate hier bald zur Mitteilung gelangen werden, hat diese Vermutung völlig bestätigt.

Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung ist gezeigt worden, dass die beim weissen Phosphor beobachteten neuen Erscheinungen, welche bei der alten Auffassung betreffend die Erscheinung Allotropie vollkommen rätselhaft sein würden, durch die neue Theorie der Allotropie auf sehr einfache Weise eine plausible Erklärung finden.

Im Quecksilber wurde ein Stoff gefunden, der sich auch beim raschen Arbeiten unär verhält, was nach der Theorie auf Grund der Abwesenheit der Erscheinung der Allotropie bei dieser Substanz auch erwartet wurde.

Zinn, ein Element, das die Erscheinung der heterogenen Allotropie bekanntlich wohl zeigt, verhält sich der Theorie gemäss wie Phosphor, was in einer folgenden Abhandlung gezeigt werden wird.

Amsterdam, April 1911.
Anorg. chemisches Laboratorium der Universität.

Beitrag zur Theorie der Platinkatalyse bei der Oxydation von Wasserstoff mit Schwefelsäure.

Von

Jaroslav Milbauer.

(Eingegangen am 22. 5. 11.)

In der seinerzeit an dieser Stelle von mir publizierten Arbeit[1]) zeigte ich, dass man viele beschleunigende Wirkungen der Katalysatoren bei der Oxydation von Wasserstoff mit Schwefelsäure durch Bildung verschiedener Zwischenprodukte erklären kann. Ich führte damals das Selen als ein typisches Beispiel an, wobei ich annahm, dass sich hier zwei Vorgänge abspielen:

$$2H_2SO_4 + Se = 3SO_2 + H_2O + H_2SeO_3,$$
$$H_2SeO_3 + 2H_2 = Se + 3H_2O,$$

oder einfacher:

$$Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O,$$
$$SeSO_3 + H_2 = Se + SO_2 + H_2O.$$

In diesem Beitrage gehe ich noch weiter und stelle mir die Aufgabe, die Platinkatalyse auch für diesen Fall zu erklären.

Mit der Erklärung der katalytischen Wirkungen im Wege einer einfachen Hypothese befassen sich noch immer viele Chemiker; es sind dies viele hervorragende Namen und eine Reihe von umfangreichen Abhandlungen, welche diese Sache behandeln. Die bis zum heutigen Tage erschienenen Hypothesen[2]) lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

a) Die Annahme einer doppelten Phasenwirkung. Eine successive Addition und Abspaltung des Katalysators mit der modernen Ergänzung: die Reaktion verlaufe im ersten Sinne schneller als im zweiten. Hierher gehören die Ansichten von Clément-Désormes, de la Rive, Berthelot, Schönbein, Bodenstein, Wagner, Haber u. a.

b) Die rein mechanische Loewsche Theorie der Molekülentwicklung und des „Freiwerdens" der Moleküle nach Hüfner.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 649 (1907).

[2]) Vgl. Bredig, „Anorganische Fermente" und G. Woker, „Die Katalyse".

c) Der Katalysator bildet ein Medium, in welchem infolge der Konzentrationserhöhung der reagierenden Stoffe die Reaktion rascher verläuft als ohne dieselbe (Faraday u. a.).

d) Die Bildung von verschiedenen Phasen der mitwirkenden Körper welche verschiedene Stabilität besitzen. Die Katalysatorpartikelchen sollen ähnlich wie die Impfkristalle bei den übersättigten Lösungen wirken. Der erste, welcher dieser Analogie seine Aufmerksamkeit zuwandte, war Faraday.

e) Die Bildung der „Oxyphase" und deren Reduktion (Euler, Haber, Wegscheider, Vondráček u. a.)

f) Die Eulersche Theorie, wo die katalytisch wirkende Substanz die Vergrösserung der Zahl der reagierenden Ionen verursacht und in einem gewissen Zeitraume einen Teil der freien Energie der so erhaltenen „Maximalarbeit" vergrössert usw.

Von diesen verschiedenen Ansichten kam in der letzten Zeit besonders die Habersche Theorie zur Geltung bei der Erklärung der Katalyse im allgemeinen. Während er die Einwirkung von Platin auf Wasserstoffsuperoxyd untersuchte, nahm Haber an, dass dabei zwei Vorgänge zu unterscheiden sind, welche mit den Gleichungen:

$$yH_2O_2 + nPt = Pt_nO + yH_2O,$$
$$Pt_nOy + yO_2H_2 = nPt + yH_2O + yO_2$$

ausgedrückt werden können.

Nach der Meinung von Bredig soll diese Erklärung, wo die Platin- und Sauerstoffphase angenommen wird, am geeignetsten sein, um sich ein klares Bild der Katalyse vorstellen zu können. In meiner weiter beschriebenen Arbeit versuchte ich es, nachzuweisen, inwiefern diese Oscillationstheorie dem Sinne der von mir verfolgten Reaktion entspricht. Die betreffenden Versuche stellte ich in demselben Apparate an, welchen ich an der bereits oben zitierten Stelle genau beschrieben habe, und ich führe nun bloss die Resultate an.

1. Unter gewöhnlichen Bedingungen bei konstantem Druck in 25 ccm 94·9 % Schwefelsäure geleitet, lieferte das Wasserstoffgas Schwefeldioxyd mit einer Geschwindigkeit, welche $\frac{a}{t} = 0{\cdot}328$ entsprach.

2. Reines Platin wurde in der Weise erhalten, dass man das mehrmals umkristallisierte Baryumplatincyanür in einer Knallgasflamme verschmolz; das so erhaltene, 0·1539 g wiegende Kügelchen wurde bei 174° in den Kolben mit schwefeldioxydhaltiger Schwefelsäure (es wurde die Säure von Versuch 1 benutzt) gebracht und die Reaktionsgase in ein Absorptionsgefäss geleitet. Ich erhielt eine Konstante von 0·34,

welche darauf hinweist, dass die katalytische Wirkung nicht zustande kam, obwohl der letzte Versuch erst nach dem Ablauf von 14 Minuten durchgeführt wurde.

3. 0·1 g Platinschwamm wurden ähnlich wie oben eingetragen. Dabei wurde eine Konstante = 1·125 gefunden.

4. Wandte man zu diesem Versuche 0·1 g Platinschwarz an, so erhielt man $\frac{a}{t} = 1{\cdot}456$.

5. Man trug 0·01 g Platinschwarz ein, und

in der Zeit von 11 Min. (t) wurden	7 mg SO_2 (a)	gebildet, hieraus $\frac{a}{t}$ =	0·637
„ „ „ „ 5 „ „	8 „	„ „ „	1·6
„ „ „ „ 5 „ „	8·5 „	„ „ „	1·7
„ „ „ „ 15 „ „	24·7 „	„ „ „	1·647
		Mittel der letzten 3 Konstanten:	1·639

6. Derselbe Versuch mit 0·01 g Platinschwarz gleicher Provenienz:

In		entstand (a) mg SO_3	Verhältnis $\frac{a}{t}$
In	7 Minuten		
„	5 „	2·2	0·44
„	10 „	7·5	0·75
„	20 „	22·6	1·16
„	18 „	19·0	1·056
„	20 „	25·0	1·25

Wie aus der Tabelle ersichtlich, steigt die Wirkung langsamer wie im vorigen Falle.

7. Es wurden 0·154 g Platin mit etwa 100 ccm H_2SO_4 von 94·9 % während 24 Stunden gekocht. Benutzt wurde nur die klare, durch 24stündiges Absetzen erhaltene Flüssigkeit, und zwar immer in der Menge von 25 ccm. Dabei wurde eine Platinabnahme von 0·001 g konstatiert.

In	7 Minuten	entstand (a) mg SO_3	Verhältnis $\frac{a}{t}$
„	5 „	11·2	2·6
„	5 „	11·3	2·65
„	10 „	26·3	2·63
„	10 „	26·3	2·63
		Mittel	2·63

Nach dem Herausnehmen war die Säure farblos, und erst beim längern Stehen schied sie eine rein schwarze Suspension aus. Ob dies Platinoxyd oder reines Platin war, liess sich nicht entscheiden.

8. 0·5 g gew. Platin wurden ähnlich wie unter 7 mit 500 ccm H_2SO_4 gekocht, und nach vorangehendem Absetzenlassen wurden mit reiner Flüssigkeit folgende Zahlen gefunden:

In 4 Minuten wurden 8 mg SO_3 gebildet, hieraus:	$\frac{a}{t}$	= 2·00
„ 4 „ „ 8 „ „ „	„	„ 2·00
„ 6 „ „ 8 „ „ „	„	„ 2·33
	Mittel	2·11

Platinabnahme wurde = 0·084 g wahrgenommen, und die Säure schied nach einiger Zeit wiederum einen feinen Niederschlag aus.

9. Die klare, nach dem Versuche 7 restierende Flüssigkeit wurde vier Tage lang zum Absetzen stehen gelassen, sodann vorsichtig abgegossen, hiervon 10 ccm abgemessen, mit reiner Säure auf 25 ccm gebracht und zum neuen Versuch benutzt.

In 24 Minuten bildeten sich 25·5 mg SO_3, hieraus:	$\frac{a}{t}$	= 1·06
„ 22 „ „ „ 24·5 „ „ „	„	1·11
„ 30 „ „ „ 30·3 „ „ „	„	1·11
	Mittel	1·06

10. Dieselbe Lösung, welche unter 8 angewandt wurde, versetzte man auf jede 25 ccm mit 0·066 g Arsentrioxyd und untersuchte nun, inwiefern die katalytische Wirkung herabgesetzt wurde, denn es ist nach Bredig und Ikeda[1]) bekannt, dass bei der Platinhydrosolkatalyse auf Wasserstoffsuperoxyd eine mässige „Giftwirkung" von As_2O_3 merklich wird, was übrigens auch in meinem Falle bestätigt wurde.

In 8 Minuten bildeten sich 9·8 mg SO_3, Verhältnis	$\frac{a}{t}$	= 1·225
„ 5 „ „ „ 10 „ „ „	„	2·000
„ 5 „ „ „ 10 „ „ „	„	2·000

11. In Fortsetzung meiner Versuche hielt ich es für wichtig, festzustellen, ob die von mir angewandte Schwefelsäure nicht etwa vielleicht Spuren von gelöstem Platin enthält, welche davon herrühren könnten, dass man die Säure oft aus Platinretorten destilliert. Zu diesem Zwecke wurden 2 Liter der Säure von einem Glaskolben überdestilliert und erst mit dem Destillat die weitern Versuche angestellt. Ich erhielt dabei als Mittel mehrerer Bestimmungen eine Konstante = 0·32, welche die oben erwähnte Vermutung ohne weiteres widerlegt.

12. Ein grösseres Quantum Schwefelsäure wurde mit reinem Platin unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff bei 174° gekocht, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgegossen und gewartet, bis sich ein Niederschlag abschied, nachdem dies aber nicht geschah, wurden mit dieser mit Platin gesättigten Schwefelsäure folgende Versuche ausgeführt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899).

Es wurden

1 ccm	abgemessen	und	mit	reiner	H_2SO_4	auf	25 ccm	aufgefüllt,	wobei	$\frac{a}{t}$	=	0·41
5 „	„	„	„	„	„	„	25 „	„	„	„		0·64
10 „	„	„	„	„	„	„	25 „	„	„	„		1·06
20 „	„	„	„	„	„	„	25 „	„	„	„		2·01
25 „	„									„		2·68

erhalten wurde.

Aus allem bisher Gesagten geht hervor: Die Maximalwirkung von Platin bei der Oxydation des Wasserstoffs mit Schwefelsäure bei 174° äussert sich nach der Sättigung (nicht Übersättigung) der Schwefelsäure durch ein lösliches Platinsalz, wahrscheinlich durch Platinsulfat. Dies geschieht langsam beim Anwenden von Kompaktplatin, rascher beim Platinschwamm und am besten mit Platinschwarz. Eine klare Lösung des Platinsulfats, dessen Löslichkeit sehr gering ist, katalysiert am besten bei der Sättigung im Sinne der Gleichungen:

$$Pt_n(SO_4)_x + x H_2 = Pt_n + x(H_2SO_4),$$
$$Pt_n + 2x(H_2SO_4) = Pt_n(SO_4)_x + x(SO_2) + 2x(H_2O).$$

Diese Lösung wird durch Gegenwart des Arsentrioxyds gewissermassen „vergiftet“. Nicht suspendiertes Platin verhält sich in seiner Wirkung wie eine indifferente Substanz.

Prag, Chem. Laboratorium der K. K. böhm. techn. Hochschule.

Polarimetrische Aviditätsbestimmungen an schwachen Basen in nichtwässeriger Lösung.

Von

E. Rimbach und H. Volk.

(Eingegangen am 2. 6. 11.)

Die Frage nach einem sichern Mass der Affinität der Säuren und Basen ist nach der Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissociation, wenigstens für wässerige Lösungen dieser Körper, zum Abschluss gelangt. Die „chemische Stärke" der einzelnen Säuren und Basen ist nach dieser Auffassung proportional der Menge des von ihnen in der Lösung abgespaltenen Wasserstoff-, bzw. Hydroxylions, als Mass dafür dient die Konstante des Gleichgewichts zwischen zerfallenem und nicht zerfallenem Anteil, und die experimentelle Bestimmung des Zerfallgrads erfolgt durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Säuren-, bzw. Basenlösungen. Aber dies letztere bezieht sich in erster Linie auf Lösungen in dem stark dissociierenden Medium Wasser. Will man obige Frage unter Anwendung anderer, wenig oder praktisch kaum dissociierender Lösungsmittel erörtern, so versagt das Verfahren.

In solchen Fällen bietet sich als naheliegendes relatives Mass der Affinität zweier Säuren (bzw. Basen) die Bestimmung des Grads, in dem eine zur vollständigen Sättigung ungenügende Menge einer Base (bzw. Säure) auf die bei der Neutralisation konkurrierenden beiden Säuren (bzw. Basen) sich verteilt.

Haben beispielsweise bei einer zwischen einer Säure S und zwei Basen B' und B'' verlaufenden Reaktion — unter Anwendung der Anfangskonzentration für $B' = b'$, für $B'' = b''$ und einer zur völligen Sättigung nicht ausreichenden Konzentration $S = n$ — bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustands:

$$SB'' + B' \rightleftarrows SB' + B''$$

sich x Äquivalente SB' gebildet, so lautet die allgemeine Gleichgewichtsformel:

$$\frac{x \cdot [b'' - (n - x)]}{(n - x)(b' - x)} = K, \qquad \text{(I)}$$

und diese Gleichgewichtskonstante K kann als ein relatives Mass der

Affinitäten der beiden Basen gegenüber der angewandten Säure angesehen werden.

Zur Feststellung der Zusammensetzung eines derartigen im homogenen Gleichgewicht befindlichen Systems ist man allerdings auf physikalische Methoden angewiesen. In dieser Weise hat Thomsen[1]) in seinen Untersuchungen für die Messungen der „Aviditäten“ die Wärmetönungen der Reaktionen benutzt, Ostwald[2]) die in dem betreffenden System sich einstellenden Volum-, bzw. Refraktionsänderungen. Alle diese Untersuchungen beziehen sich aber auf wässerige Lösungen; zeitlich liegen sie vor der Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissociation, jedoch weisen die aus ihnen erschlossenen relativen Affinitäten der verschiedenen Säuren im grossen und ganzen die gleiche Reihenfolge auf wie die auf der Grundlage der Dissociationstheorie aus den Leitfähigkeitsmessungen späterhin abgeleiteten Affinitätskonstanten.

Den Verlauf einer entsprechenden Umsetzung in nichtwässeriger, alkoholischer Lösung, und zwar auf polarimetrischem Wege, studierte hingegen zuerst Jellet[3]). Er bestimmte das Verhältnis, nach dem sich zwei um eine Säure konkurrierende Basen, zwei Alkaloide, in die Säure teilen, und benutzte zu dessen Ermittlung den Umstand, dass in alkoholischer Lösung die Drehung der freien Alkaloide eine wesentlich andere ist wie die ihrer Salze. Die Versuche Jellets erstrecken sich auf die drei Alkaloide Chinin, Kodein und Brucin und ergeben als relative Affinitäten in Form der Gleichgewichtskonstanten:

Chinin gegen Kodein	2·03
Kodein gegen Brucin	1·58
Brucin gegen Chinin	0·32

Die grosse Bedeutung der grundlegenden Untersuchung Jellets liegt nicht in der Ermittlung dieser Affinitätswerte; vielmehr in der Aufstellung des Untersuchungsprinzips und in dem bemerkenswerten Umstande, dass er bei dieser Gelegenheit unabhängig von Guldberg und Waage, zum Gesetz der chemischen Massenwirkung hingeführt wurde.

Später hat, anscheinend wieder unabhängig von Jellet — wenigstens erwähnt er dessen Versuche nicht —, Skraup[4]) das Prinzip der Jelletschen Methode angewandt, um in alkoholischer Lösung durch

---

[1]) Pogg. Ann. **138, 65** (1869); Thermochem. Untersuchungen I, 97 u. f.

[2]) Pogg. Ann. Ergänzungsband **8, 154** (1876); Journ. f. prakt. Chemie [2] **16,** 385 (1877); [2] **18,** 328 (1878).

[3]) Transact. of the Irish Acad. **25,** 375 (1875); Ostwalds Klassiker Nr. 163.

[4]) Monatshefte der Chemie **15, 775** (1894).

Vergleichen mit einer aktiven Base, Cinchonidin, die relative Stärke inaktiver Basen zu ermitteln. Seine Systeme waren experimentell deshalb einfacher, weil sie nur zwei drehende Substanzen enthielten, freies Cinchonidin und dessen Salz. Als inaktive Basen kamen Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin und Benzylamin zur Verwendung. Die Berechnung der Skraupschen Versuche ist von Arrhenius durchgeführt worden. Die gefundene Reihenfolge der Stärke der vier untersuchten Basen, bezogen auf die Stärke von Cinchonidin als Einheit, wich von dem Befunde in wässeriger Lösung, also der Stärke aus dem Dissociationsgleichgewicht, immerhin ab.

Diese wenigen von Jellet und Skraup herrührenden Beobachtungen sind die einzigen, die über relative Affinitätsmessungen von Basen in alkoholischer Lösung auf polarimetrischem Wege, durch Vergleich mit einer aktiven Base, bis jetzt vorliegen.

Ihre Ergebnisse lassen, abgesehen von andern, später zu erörternden Erwägungen, schon der Dürftigkeit des Materials wegen die Frage offen, ob der von der Theorie geforderte Parallelismus zwischen den Konstanten des Dissociationsgleichgewichts in wässeriger Lösung einerseits, des Verdrängungsgleichgewichts, bzw. der Affinität in nichtwässeriger Lösung anderseits experimentell wirklich sich bestätigt. Die nachstehend beschriebenen, unter Zugrundelegung des Jelletschen Prinzips angestellten ausführlichen Versuchsreihen sollen in erster Linie diese Frage beantworten.

Versuchsanordnung.

Die aktiven Basen.

Trotz der grossen Zahl drehender Alkaloide genügen nur wenige den Grundforderungen für den vorliegenden Zweck, dass freies Alkaloid und Alkaloidsalz in dem benutzten Lösungsmittel einmal genügende Löslichkeit, weiter aber auch hinreichende Differenz ihrer Molekulardrehungen aufweisen müssen. Nach Vorversuchen erschienen uns zunächst Brucin und Cinchonidin als geeignet.

Das freie Brucin löst sich, im Gegensatz zu Strychnin, in Alkohol ziemlich gut. Auch die Löslichkeit wenigstens des Chlorids wäre genügend (in 100 ccm 96%igem Alkohol fanden sich gelöst: Chlorid 1·2 g, Bromid 0·82 g, Jodid 0·44 g bei mittlerer Temperatur), da gleichzeitig dessen Molekulardrehung in Alkohol auffällig stark von der der freien Base abweicht.

	Brucin	Brucinchlorid	
gefunden $[M]_D^{20^0}$ =	282	81	$c = 0{\cdot}8506$[1]) an Alkaloid.

Aber die Einheitlichkeit der Handelspräparate liess viel zu wünschen übrig. Ein als purissimum bezeichnetes Brucin (Kahlbaum) zeigte, in drei Portionen aus Alkohol fraktioniert umkristallisiert, für die einzelnen Fraktionen (bei $c = 2$ und Schichtlänge $l = 4$ dm) die Drehungswinkel $\alpha = 6{\cdot}730, 6{\cdot}582, 6{\cdot}410^0$. Der erste Anteil, nochmals in zwei Teile zerlegt, lieferte für die gleiche Konzentration und Schichtlänge die Winkel 6·760, 6·703°. Im Schmelzpunkt der Fraktionen war kein nennenswerter Unterschied wahrzunehmen; mit Ausnahme einer schmolzen alle zwischen 173 und 174°. Da auch die Firma Merck sich ausserstande erklärte, Brucin zu liefern, das beim Fraktionieren genügende Drehungskonstanz aufwiese, so musste auf die Verwendung dieses Alkaloids verzichtet werden.

Beim Cinchonidin ergaben sich, wenn auch Löslichkeiten und Drehungsdifferenzen befriedigten:

	Cinchonidin	Cinchonidinnitrat	
gefunden $[M]_D^{20^0}$ =	324	410	$c = 2{\cdot}000$ an Alkaloid

betreffs der Reinheit zunächst ähnliche Schwierigkeiten.

Ein aus Cinchonidin purum Merck hergestelltes Nitrat zeigte bei siebenmaligem Umkristallisieren aus Alkohol stets noch Drehungsdifferenzen in den einzelnen Kristallanschüssen.

Wurde das betreffende Cinchonidin purum in der äquivalenten Menge stark verdünnter Salzsäure gelöst und dann durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak in vier Anteile zerlegt, so gaben die einzelnen Fraktionen wesentliche Unterschiede in Drehung und Schmelzpunkt.

	Cinch. pur.	Fraktion			
	ursprünglich	I	II	III	IV
Schmelzpunkt	202°	206°	204°	204°	199°
α_D für $c = 2{\cdot}000$ und $l = 4$ dcm	8·971°	8·906°	8·773°	8·763°	9·049°

Das Gemisch der Fraktionen II und III, die einheitlich zu sein schienen, lieferte, nach Überführung ins Chlorid nochmals durch fraktionierte Fällung in vier Teile gesondert, die Drehungen:

8·804° 8·848° 8·978° 9·052° für $c = 2{\cdot}000$ und $l = 4$.

Verschiedene analoge Prüfungen eines dritten Alkaloids, des im Handel als reines Cinchonin vorkommenden Präparats, gaben, wie gleich hier bemerkt sei, noch ungünstigere Resultate.

---

[1]) Die Konzentrationen c beziehen sich hier und später immer auf 100 ccm der betreffenden Lösung.

In sehr dankenswertem Entgegenkommen liess schliesslich die Firma Merck aus grossen Mengen „reinen“ Alkaloids zwei Proben Cinchonidin, eine kleinere und ein grössere, rein herausarbeiten. Die kleinere Probe entsprach allen Forderungen an Einheitlichkeit. Bei einer genau gleichen Konzentration von je 1·266 g zeigten die vier aus ihr durch fraktioniertes Ausfällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak erhaltenen Anteile Drehungswinkel von 5·663, 5·667, 5·659, 5·667°. Die grössere Probe war nicht ganz von dieser vorzüglichen Beschaffenheit; die analog erhaltenen Fraktionen ergaben (für $c = 1{\cdot}540$ und $l = 4$) die Drehungswinkel 6·699, 6·740, 6·749. Der Schmelzpunkt des Präparats lag bei 200° (herausragender Faden = 150°). Da kaum Aussicht bestand, reineres Alkaloid zu erhalten, so wurde dieses Cinchonidin zu den nachfolgenden Messungen verwandt.

Als Cinchonidinsalz diente das Nitrat $C_{19}H_{22}N_2O.HNO_3 + 1$ aq, das nach den Angaben von Schuster[1]) aus dem Alkaloid hergestellt wurde.

Skraup, der, wie oben erwähnt, gleichfalls Cinchonidin anwandte, benutzte als Salz Jodhydrat. Die Verwendung von Nitrat erschien jedoch vorteilhafter. Die molekulare Drehungsdifferenz zwischen Nitrat und freiem Alkaloid ist grösser als beim Jodhydrat; das Nitrat verliert an der Luft sein Kristallwasser nicht, und seine Drehung bleibt, wie wir uns vielfach überzeugten, bemerkenswert konstant. Das Jodhydrat liefert nach den eigenen Angaben von Skraup[2]) bei Anwendung des gleichen Präparats Unterschiede im Drehungsvermögen, je nachdem das Salz kalt oder heiss in Alkohol gelöst oder die Ablesung gleich oder nach 12 bis 24 Stunden nach Herstellung der Lösung vorgenommen wird zwar auch nicht, aber Skraup beobachtete bei ein und demselben Präparat von Jodhydrat nach längerer Zeit ein Ansteigen der Drehung von 16·261 bis 17·079°, ohne dass die Probe Wasser oder Jod verloren hätte.

Die Lösungsmittel.

Der als Lösungsmittel dienende Äthyl- wie Methylalkohol war über gebranntem Kalk destilliert. Der erstere siedete bei 78°, der letztere bei 66°. Um der Gefahr zu entgehen, dass im Laufe der Untersuchung das Lösungsmittel wegen seiner Hygroskopizität sich änderte — die Drehung des Cinchonidins ist sehr abhängig von der Stärke des Alkohols —, wurde kein absoluter Äthylalkohol benutzt, sondern ein solcher von 97·5 Vol.-%, und die ganze Menge in 50 ccm fassende, wohlver-

[1]) Monatshefte der Chemie **14**, 581 (1893).
[2]) A. a. O. S. 777.

schlossene Fläschchen abgefüllt, deren Inhalt jedesmal zu einem Versuch ausreichte. Im Laufe der Untersuchung kontrollierten wir mehrfach das spez. Gewicht des Äthylalkohols.

	$d_{15\cdot 56^0}^{15\cdot 56^0}$	Vol.-%
Äthylalkohol unmittelbar nach der Darstellung	0·8059	97·49
Im Laufe der Untersuchung	0·8057	97·53
	0·8060	97·46
Am Schluss der Untersuchung	0·8061	97·42

Die spez. Gewichte sind aufs sorgfältigste mit einem grossen Sprengelschen Pyknometer ermittelt, die Angaben über den Volumprozentgehalt sind den auf den Mendelejeffschen Interpolationsformeln beruhenden Tabellen[1]) der Normaleichungskommission entnommen.

Zu einigen Versuchen diente auch absoluter Äthylalkohol vom spez. Gewicht $d_{15\cdot 56^0}^{15\cdot 56^0} = 0\cdot 7943$, entsprechend einem Vol.-%-Gehalt von 99·92.

Das spez. Gewicht $d_{4^0}^{15\cdot 56^0}$ des Methylalkohols war 0·7974, entsprechend einem Gewichtsprozentgehalt von 99·5. Hier konnte ein stärkerer Alkohol gewählt werden, da wegen der geringern Anzahl der mit diesem Lösungsmittel ausgeführten Versuche weniger Gefahr bestand, dass es durch Wasseranziehung sich änderte.

Die inaktiven Basen.

Fast alle inaktiven Basen waren Kahlbaumsche Präparate, einzelne von ihnen, Methylamin, Dimethylamin und Äthylamin, in Form 33%iger absolut alkoholischer Lösungen. Die Lösungen von Ammoniak und Trimethylamin erhielt man durch Einleiten von über Natronkalk getrocknetem NH_3, bzw. $(CH_3)_3N$ in Alkohol. Mit den Basen wurden zunächst konzentriertere, etwa halbnormale alkoholische Lösungen dargestellt, um aus diesen durch passendes Verdünnen die für die Gleichgewichtssysteme nötigen Mengen bequem zu erhalten.

Die genaue Normalität dieser stärkern alkoholischen Lösungen wurde auf zwei Arten bestimmt; entweder durch Rechnung aus der zu einem bestimmten Volumen Alkohol aufgelösten, abgewogenen Menge der Base oder alkalimetrisch durch Titration mit 0·3-norm. Salzsäure.

Als Indikator hierzu diente fast ausschliesslich *p*-Nitrophenol; nur beim Piperazin erwies sich Methylorange als geeigneter.

Bei manchen Basen waren beide Wege nebeneinander gangbar. Da der Grad der Übereinstimmung hierbei eine Gewähr für die Reinheit der Präparate bildet, so sollen nachstehend die betreffenden Zahlen

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen S. 361 (3. Aufl. 1905).

folgen; das Mittel beider Bestimmungen ist als die wirkliche Normalität angesehen worden.

Base	Abgewogene g	Zu ccm gelöst	Berechnete Normalität	Normalität gefunden durch Titration	Mittel der Normalitäten
a) Äthylalkoholische Lösung.					
Diäthylamin	1·2334	30	0·5624	0·5588	0·5606
Dipropylamin	1·7081	30	0·5631	0·5583	0·5607
Tripropylamin	4·1210	50	0·5757	0·5760	0·5758
Monobutylamin	1·5621	30	0·7124	0·7067	0·7096
Dibutylamin	3·1607	50	0·4895	0·4900	0·4898
Monoamylamin	1·3022	30	0·4983	0·4998	0·4991
Diamylamin	2·6962	30	0·5718	0·5712	0·5715
Triamylamin	4·2481	30	0·6231	0·6240	0·6236
Dibenzylamin	5·7120	50	0·5855	0·5862	0·5858
Methylbenzylamin	2·1605	30	0·5947	0·5928	0·5938
b) Methylalkoholische Lösung.					
Dibenzylamin	4·5506	30	0·7774	0·7780	0·7777
Tripropylamin	3·2574	50	0·4551	0·4575	0·4563

Für manche Versuche gelangten inaktive Basen in Form der Nitrate zur Verwendung. Das Ammoniumnitrat war nochmals umkristallisiertes Ammoniumnitrat puriss. Phenylhydrazinnitrat wurde nach den Angaben von Thieme[1]), Benzylaminnitrat durch Neutralisieren der Base mit verdünnter Salpetersäure und mehrmaliges Umkristallisieren des Salzes aus Alkohol gewonnen.

Die polarimetrischen Messungen.

Die Drehungsdifferenzen, auf denen sich die spätern Rechnungen aufbauen, sind an und für sich immerhin klein; deshalb bedurfte es einer möglichst genauen Ermittlung des Ablenkungswinkels.

Der hierzu benutzte Polarisationsapparat war ein grosser Lippichscher Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld und Kreisteilung auf $0{\cdot}01^{0}$. Das Natriumlicht war durch ein Bichromatfilter gereinigt. Alle Bestimmungen sind in einer 4 Dezimeter langen Wasserbadröhre mit oberer Einfüllöffnung ausgeführt, die stets auf der konstanten Temperatur von $20{\cdot}0^{0} \pm 0{\cdot}2^{0}$ erhalten wurde, wenn auch, wie wir feststellten, der Einfluss einer Temperaturschwankung von 1^{0} auf die Drehung des Systems sehr gering ist[2]).

[1]) Lieb. Ann. **272**, 210 (1892).

[2]) Skraup macht (a. a. O. S. 776) die allerdings etwas auffällige Angabe, dass eine Temperaturdifferenz von 6^{0} auf die Drehung des Cinchonidinhydrats keinen messbaren Einfluss ausübe.

Ablenkungswinkel wie Nullpunktswerte sind stets Mittel aus acht einzelnen Ablesungen, die für den Nullpunkt bei eingelegtem, leerem, verschlossenem Polarisationsrohr ausgeführt wurden, um etwaige Fehler wegen der Drehung der Verschlussplatten, die nach unsern Erfahrungen 0·02° erreichen können, vollständig zu eliminieren.

So gelang es, die Ablenkungswinkel auf ± 0·01° genau zu ermitteln. Der in die Rechnungen eingehende, auf die Eindezimeterschicht bezogene Winkel ist also mit nur einer Unsicherheit von $2{\cdot}5\,.\,10^{-3}$ behaftet, und die Anführung seiner dritten Dezimale in den spätern Tafeln erscheint berechtigt.

Drehungsbeeinflussungen in den Gleichgewichtssystemen.

Wie eine Reihe von Vorversuchen lehrte, gelangt man zu befriedigenden Ergebnissen nur durch sorgfältige Berücksichtigung der in den Gleichgewichtssystemen auftretenden verschiedenartigen Drehungsbeeinflussungen. Diese gehen teils von den Lösungsmitteln, teils von den verschiedenen in dem System in wechselnder Menge vorhandenen aktiven und inaktiven Körpern aus. Die nachstehend aufgeführten Versuche bezwecken zunächst, den Betrag dieser Einflüsse, soweit tunlich, einzeln durch direkte Messung festzustellen.

Einfluss des Lösungsmittels.

Die Abhängigkeit der Drehung der in Betracht kommenden aktiven Stoffe von Art und Menge des Lösungsmittels ergibt sich aus nachstehenden Tafeln:

Cinchonidin in Äthylalkohol.

Nr.	Konzentration in g c	Konzentration in Molen m	α im 4 dm Rohr	$[\alpha]_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$ berechnet	Δ	$[M]$
1	3·4148	0·011606	14° 86	108·79	108·82	— 0·03	320·08
2	2·8522	0·009694	12 47	109·30	109·26	+ 0·04	321·58
3	2·3838	0·008102	10 46	109·66	109·62	+ 0·04	322·64
4	1·2100	0·004113	5 35	110·60	110·52	+ 0·08	325·41
5	0·6092	0·002071	2 70	110·93	111·00	— 0·07	326·38

$$[\alpha]_D^{20{\cdot}0°} = 111{\cdot}45 - 0{\cdot}76876\,c. \qquad (1)$$

Cinchonidinnitrat in Äthylalkohol.

Nr.	Konzentration in g c	Konzentration in Molen m	α im 4 dm Rohr	$[\alpha]_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$ berechnet	Δ	$[M]$
1	3·7538	0·010000	16° 27	108·35	108·44	— 0·09	406·73
2	3·0008	0·007994	13 07	108·92	108·89	+ 0·03	408·86
3	2·0020	0·005333	8 79	109·79	109·84	— 0·05	412·14
4	0·9984	0·002660	4 45	111·30	111·18	+ 0·12	417·81
5	0·3754	0·001000	1 68	111·75	112·22	— 0·47	419·50

$$[\alpha]_D^{20{\cdot}0°} = 112{\cdot}91 - 1{\cdot}9284\,c + 0{\cdot}19647\,c^2. \qquad (2)$$

Cinchonidin in Methylalkohol.

Nr.	Konzentration in g c	in Molen m	α im 4 dm Rohr	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$ berechnet	Δ	$[M]$
1	2·9422	0·010000	13° 25	112·61	112·61	± 0·00	331·32
2	2·0595	0·007000	9 33	113·19	113·24	+ 0·05	333·02
3	1·1769	0·004000	5 37	113·99	114·01	+ 0·02	335·40
4	0·5884	0·002000	2 70	114·70	114·70	± 0·00	337·48
5	0·2942	0·001000	1 36	115·14	115·15	+ 0·01	338·75

$$[\alpha]_D^{20\cdot0^\circ} = 116{\cdot}63 - \sqrt{0{\cdot}6209 + 5{\cdot}285\,c}. \qquad (3)$$

Cinchonidinnitrat in Methylalkohol.

Nr.	c	m	α	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	berechnet	Δ	$[M]$
1	3·7538	0·010000	16° 72	111·37	111·34	+ 0·03	418·08
2	2·6276	0·007000	11 84	112·61	112·48	+ 0·13	422·72
3	1·5016	0·004000	6 84	113·86	113·83	+ 0·03	427·42
4	0·7508	0·002000	3 46	115·08	115·23	— 0·15	431·98
5	0·3754	0·001000	1 75	116·62	116·58	+ 0·04	437·75

$$[\alpha]_D^{20\cdot0^\circ} = 117{\cdot}38 - \sqrt{10{\cdot}624\,c - 3{\cdot}341}. \qquad (4)$$

Wie die vorletzte Spalte zeigt, geben die Interpolationsformeln (1) bis (4) den Gang der Drehung mit der Konzentration sehr befriedigend wieder. Rechnet man diese Formeln auf Molekulardrehungen $[M]$ um, wo, wie üblich, $[M] = [\alpha].M.10^{-2}$ und m die Konzentration in Molen, so kommt:

$$[M]_D^{20\cdot0^\circ} = 327{\cdot}91 - 665{\cdot}47\,m, \qquad (1a)$$

$$[M]_D^{20\cdot0^\circ} = 423{\cdot}84 - 2717{\cdot}3\,m + 103919\,m^2, \qquad (2a)$$

$$[M]_D^{20\cdot0^\circ} = 343{\cdot}15 - \sqrt{5{\cdot}3746 + 13460\,m}, \qquad (3a)$$

$$[M]_D^{20\cdot0^\circ} = 440{\cdot}65 - \sqrt{56192{\cdot}6\,m - 47{\cdot}076}. \qquad (4a)$$

Gegenseitige Drehungsbeeinflussungen der aktiven Substanzen.

Dass in Gemischen von Cinchonidin und Cinchonidinnitrat wesentliche Drehungsabweichungen gegenüber der Drehung der Komponenten auftreten, zeigen unmittelbar folgende Versuche:

		Mole in 100 ccm	α für $l = 4$ gefunden	berechnet	Δ
Äthylalkohol	Cinchonidin	0·005	14·64°	14·75°[1]	0·11°
	Cinchonidinnitrat	0·005			
Methylalkohol	Cinchonidin	0·004	15·40°	15·53°[2]	0·13°
	Cinchonidinnitrat	0·006			

Ausser von der gegenseitigen Beeinflussung der aktiven Körper rühren diese Abweichungen, zu einem kleinen Teil wenigstens, auch

[1]) Berechnet nach (1a) und (2a).
[2]) Berechnet nach (3a) und (4a).

daher, dass durch das Auflösen des kristallisierten Cinchonidinnitrats, $C_{19}H_{22}N_2O + 1$ aq, (wasserfreies Nitrat liess sich in abwägbarer Form nicht erhalten, da schon beim Erhitzen auf 110° eine geringe Zersetzung des Salzes eintritt), der Alkohol durch das Kristallwasser eine kleine, mit der Menge des Nitrats wechselnde Verdünnung und dadurch auch die Drehung des freien Cinchonidins eine entsprechende Änderung erleidet.

Beide störenden Fehler wurden gemeinsam folgendermassen eliminiert: In allen später zu messenden Gleichgewichtssystemen gelangte stets die gleiche Mengen von kristallisiertem Cinchonidinnitrat (0·01 Mol in 100 ccm) zur Verwendung. Dadurch war auch in allen Systemen die Verdünnung des Alkohols durch das Kristallwasser von vornherein stets die gleiche. Gleichzeitig betrug infolge dieser Anordnung die auf jede im spätern Gleichgewichtssystem entstandenen m Mole freies Cinchonidin wirkende Menge Cinchonidinnitrat stets 0·01-m Mole. Die durch die gleichzeitig auftretende Wirkung des Nitrats und die Verdünnung modifizierte Drehung des freien Cinchonidins liess sich unter diesen Umständen mit Sicherheit aus der Messung einer Anzahl Mischungen von Cinchonidin und Cinchonidinnitrat mit der jeweiligen Gesamtkonzentration 0·010 Mol ableiten, wenn man gleichzeitig diesen Mischungen von vornherein so viel Wasser hinzugab, dass die Summe aus Kristallwasser des für die Mischung direkt abgewogenen Cinchonidinnitrats plus dem der Lösung zugesetzten Wasser in allen Mischungen gleichmässig 0·01 Mol betrug.

Äthylalkohol.

Nr.	m Mole Cinchonidin	In 100 ccm μ Mole Cinchonidinnitrat	Mole Wasser zugesetzt	α für 4 dm	m berechnet nach Formel (5)	Δ
1	0·0100	0·0000	0·0100	12° 89	0·00998	+ 0·00002
2	0·0090	0·0010	0·0090	13 26	0·00898	+ 0·00002
3	0·0075	0·0025	0·0075	13 79	0·00749	+ 0·00001
4	0·0050	0·0050	0·0050	14 64	0·00501	— 0·00001
5	0·0025	0·0075	0·0025	15 46	0·00253	— 0·00003
6	0·0000	0·0100	0·0000	16 27	0·00000	± 0·00000

$$m = 0{\cdot}03399 - 0{\cdot}0039823\,\alpha - 0{\cdot}0010758\,\alpha^2. \qquad (5)$$

In wieweit Formel (5) die Zusammensetzung einer bekannten Mischung von Cinchonidin und Cinchonidinnitrat wirklich wiedergibt, möge noch folgende zweite unabhängige Versuchsreihe zeigen, bei der ein neu hergestelltes Präparat von Cinchonidinnitrat zur Verwendung gelangte.

Nr.	In 100 ccm m Mole Cinchonidin	μ Mole Cinchonidinnitrat	Mole Wasser zugesetzt	α für 4 dm	m berechnet nach Formel (5)	Δ
1	0·0080	0·0020	0·0080	13° 63	0·00794	+ 0·00006
2	0·0060	0·0040	0·0060	14 32	0·00595	+ 0·00005
3	0·0040	0·0060	0·0040	14 92	0·00399	+ 0·00001
4	0·0020	0·0080	0·0020	15 61	0·00207	— 0·00007
5	0·0000	0·0100	0·0000	16 25	0·00005	— 0·00005

Methylalkohol.

Nr.	In 100 ccm m Mole Cinchonidin	μ Mole Cinchonidinnitrat	Mole Wasser zugesetzt	α für 4 dm	m berechnet nach Formel (6)	Δ
1	0·0100	0·0000	0·0100	13° 23	0·01002	— 0·00002
2	0·0080	0·0020	0·0080	14 00	0·00798	+ 0·00002
3	0·0060	0·0040	0·0060	14 72	0·00599	+ 0·00001
4	0·0040	0·0060	0·0040	15 40	0·00402	— 0·00002
5	0·0020	0·0080	0·0020	16 09	0·00198	+ 0·00002
6	0·0000	0·0100	0·0000	16 72	0·00002	— 0·00002

$$m = 0{\cdot}03139 - 0{\cdot}0025083\,a - 0{\cdot}0011947\,a^2. \qquad (6)$$

In den Formeln (5) und (6) bedeutet a den Ablenkungswinkel für 1 dm. Die Formeln liefern also die molare Konzentration m an freiem Cinchonidin in 100 ccm als Funktion dieses Drehungswinkels a für den in den Gleichgewichtssystemen bestehenden Spezialfall, dass in den alkoholischen Lösungen in 100 ccm neben m Molen freien Cinchonidins sich stets $0{\cdot}01$-m Mole wasserfreies Cinchonidinnitrat und 0·01 Mole Wasser befinden.

Drehungsbeeinflussung der aktiven Körper durch die gelösten inaktiven.

Im Prinzip sind hier vier Einzelfälle zu unterscheiden, die Drehungsbeeinflussung des freien Cinchonidins einerseits wie des Cinchonidinnitrats anderseits je durch die freie inaktive Base und durch das Nitrat derselben.

Experimentell lassen sich von diesen vier Fällen aber nur zwei behandeln, nämlich die Beeinflussung des freien Cinchonidins durch die freie inaktive Base und des Cinchonidinnitrats durch das Nitrat der inaktiven Base. In den beiden andern Fällen würde beim Zusammenbringen der beiden Körper eine Umsetzung zu einem Gleichgewicht eintreten.

Freies Cinchonidin und freie inaktive Base.

Der Einfluss einer inaktiven Base auf die Drehung von Cinchonidin ist im allgemeinen nur gering. Diese Tatsache ist schon von Skraup[1]) gefunden worden. Er bestimmte den Einfluss von Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin und fand denselben innerhalb seiner Fehlergrenzen liegend. Unsere nachfolgenden Versuche bestätigen diese Beobachtung.

	Nr.	In 100 ccm Mole Cinchonidin	In 100 ccm Mole inaktive Base	α für 4 dm	Differenz
		Äthylalkohol.			
	1	**0·0050**	—	**6° 49**[2])	—
Methylamin	2	0·0050	0·0050	6 50	+ 0·01
	3	**0·0100**	—	**12 85**[2])	—
Methylamin	4	0·0100	0·0100	12 84	— 0·01
Trimethylamin	5	0·0100	0·0100	12 88	+ 0·03
Diisoamylamin	6	0·0100	0·0100	12 84	— 0·01
Ammoniak	7	0·0100	0·0100	12 88	— 0·03
Dibenzylamin	8	0·0100	0·0050	12 85	+ 0·00
		Methylalkohol.			
	1	**0·0100**	—	**13° 25**[3])	—
Ammoniak	2	0·0100	0·0100	13 21	— 0·04
Äthylamin	3	0·0100	0·0100	13 23	— 0·02
Tripropylamin	4	0·0100	0·0100	13 30	+ 0·05

In methylalkoholischer Lösung sind die Änderungen etwas grösser als in äthylalkoholischer, immerhin aber nicht sehr bedeutend und dazu verschiedenen Vorzeichens. Für die spätern Rechnungen konnte daher von einer Korrektion für die Beeinflussung der Drehung des freien Cinchonidins durch freie inaktive Base ohne besondern Schaden abgesehen werden[4]).

Cinchonidinnitrat und Nitrate inaktiver Basen.

Wie aus der nachstehenden Tafel ersichtlich, ist die Drehungsbeeinflussung in diesem Falle verhältnismässig sehr hoch, sie erfolgt stets in gleichem Sinne und hängt ihrer Grösse nach nicht nur von

---

[1]) Loc. cit. **15**, 781.

[2]) Berechnet nach (1) S. 392.

[3]) Berechnet nach (3) S. 393.

[4]) Eine Ausnahme macht Triisoamylamin in äthylalkoholischer, Dibenzylamin in methylalkoholischer Lösung, bei denen wir, aufmerksam geworden durch ausserordentliche Schwankungen in den Gleichgewichtskonstanten, in direkten Versuchen eine Herabdrückung der Drehung des freien Cinchonidins durch die betreffenden

der Menge des zugesetzten inaktiven Nitrats ab, sondern auch stark von der Menge des anwesenden Cinchonidinnitrats.

Nr.	In 100 ccm Mole kristall. Cinchonidinnitrat	Ammoniumnitrat	α im 4 dm Rohr	$\Delta\alpha$ mit und ohne Ammoniumnitrat
		Äthylalkohol.		
1	0·010000	—	16° 27	—
2	0·010000	0·02000	15 76	—0° 51
3	0·010000	0·00500	16 10	—0 17
4	0·006667	—	10 94[1]	—
5	0·006667	0·02000	10 58	—0 36
6	0·006667	0·01000	10 67	—0 27
7	0·006667	0·00500	10 77	—0 17
8	0·003333	—	5 55[1]	—
9	0·003333	0·02000	5 33	—0 22
10	0·003333	0·01000	5 38	—0 17
11	0·003333	0·00500	5 46	—0 09
12	0·001000	—	1 68[1]	—
13	0·001000	0·02000	1 60	—0 08
14	0·001000	0·01000	1 64	—0 04
		Methylalkohol.		
1	0·010000	—	16° 72	—
2	0·010000	0 02000	16 16	—0° 56
3	0·010000	0·00500	16 51	—0 21
4	0·006667	—	11 27[2]	—
5	0·006667	0·02000	10 87	—0 40
6	0·006667	0·01000	10 99	—0 28
7	0·006667	0·00500	11 15	—0 12
8	0·003333	—	5 72[2]	—
9	0·003333	0·02000	5 46	—0 26
10	0·003333	0·01000	5 55	—0 17
11	0·003333	0·00500	5 60	—0 12
12	0·001000	—	1 75[2]	—
13	0·001000	0·02000	1 65	—0 10
14	0·001000	0·01000	1 66	—0 09

Die chemische Natur des positiven Bestandteils des inaktiven Nitrats ist jedoch ohne wesentliche Bedeutung. Schon Skraup[3])

freien Basen bis zum Höchstbetrag von 0·13° beobachten konnten. Für die Systeme mit diesen Basen wurde daher auf Grund dieser Versuche eine besondere Winkelverbesserung berechnet.

[1]) Berechnet nach (2) S. 392.

[2]) Berechnet nach (4) S. 393.

[3]) Loc. cit. S. 780.

hatte festgestellt, dass die Beeinflussung der Drehung von Cinchonidinjodhydrat durch äquivalente Mengen von Methylaminjodhydrat, Ammoniumjodid und Benzylaminjodhydrat dieselbe sei. Dies fand sich auch bei den Nitraten bestätigt. Ersetzt man das Ammoniumnitrat durch Benzylaminnitrat oder Phenylhydrazinnitrat, so ergibt sich folgendes:

c	*α* für 4 dm
0·006667 Mol Cinchonidinnitrat + 0·00500 Mol Ammoniumnitrat	10·77
0·006667 Mol Cinchonidinnitrat + 0·00500 Mol Benzylaminnitrat	10·76
0·003333 Mol Cinchonidinnitrat + 0·01000 Mol Ammoniumnitrat	5·38
0·003333 Mol Cinchonidinnitrat + 0·01000 Mol Benzylaminnitrat	5·37
0·003333 Mol Cinchonidinnitrat + 0·01000 Mol Phenylhydrazinnitrat	5·37

Die Differenzen liegen ganz innerhalb der Versuchsfehler. Wenn aber Nitrate so verschiedener Basen, wie die von Ammoniak und Phenylhydrazin, die Drehung um ein Gleiches herunterdrücken, so ist anzunehmen, dass dies auch bei den Nitraten aller andern Basen ebenso der Fall sein wird.

Auf Grund dieser Versuche stellten wir für die spätern Rechnungen folgende allgemeine Korrektionstabelle auf:

Äthylalkohol.

c in Molen an Cinchonidinnitrat	*c* an inaktivem Nitrat in Molen 0·02000	0·01500	0·01000	0·00750	0·00500
0·010000	0·127	0·113	0·0964	—	0·041
0·006667	0·090	0·080	0·0683	0·0565	0·042
0·003333	0·053	0·049	0·0425	0·0315	0·021
0·001000	0·020	0·016	0·0123	0·0075	—

Methylalkohol.

c in Molen an Cinchonidinnitrat	*c* an inaktivem Nitrat in Molen 0·02000	0·01500	0·01000	0·00750	0·00500
0·010000	0·141	—	—	—	0·053
0·006667	0·100	0·089	0·069	0·0562	0·041
0·003333	0·065	0·055	0·043	0·0361	0·019
0·001000	0·026	0·024	0·022	—	—

Die Tafelwerte geben die Beträge in Graden, um die der Drehungswinkel für die 1 dm Schicht bei den Cinchonidinnitratlösungen durch die verschiedenen Mengen eines inaktiven Nitrats herabgedrückt wird; die Korrektion ist also positiv.

Wie früher bemerkt, ist eine Beeinflussung der Drehung des Cinchonidinnitrats durch freie inaktive Base experimentell zwar nicht bestimmbar, aber es ist von vornherein anzunehmen, dass eine solche Beeinflussung wirklich stattfindet.

Zur Anbringung einer Korrektion hierfür machten wir bei den spätern Rechnungen die ziemlich wahrscheinliche Annahme, dass der Einfluss der freien inaktiven Base auf die Drehung des aktiven Nitrats gleich sei dem experimentell festgestellten Einfluss, den das Nitrat der inaktiven Base auf das aktive Nitrat ausübt.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Da aus den vorstehend auseinandergesetzten Gründen alle Versuche so angeordnet wurden, dass stets auf 1 Mol neutrales Cinchonidinnitrat eine in den einzelnen Fällen wechselnde Menge b' der inaktiven Base einwirkte, so geht die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (I), indem:

$$b'' = m = 1$$

wird, in die Form:

$$\frac{x^2}{(1-x)(b'-x)} = K \tag{II}$$

über.

Für die Berechnung des Grundwerts x, also des numerischen Werts für den Zersetzungsgrad des Alkaloidsalzes im Gleichgewicht, aus den polarimetrischen Befunden, bedarf es noch einer Näherungsrechnung, deren Gang sich am übersichtlichsten an einem konkreten Zahlenbeispiel darstellt. Hierzu möge der erste Versuch der nachfolgenden Tabellen dienen.

0·01 Mole Cinchonidinnitrat + 0·015 Mole Ammoniak in 100 ccm.

Gefunden Drehungswinkel α im 4 dm-Rohr 13·102°; α, auf 1 dm Rohr bezogen, 3·2755.

Aus Formel (5):

$$m = 0{\cdot}03399 - 0{\cdot}0039823\,\alpha - 0{\cdot}0010758\,\alpha^2$$

folgt in erster Annäherung die Konzentration in Molen an:

freiem Cinchonidin $m = 0{\cdot}00940$, Cinchonidinnitrat $0{\cdot}01 - m = 0{\cdot}00060$.

Gesamtkonzentration der inaktiven Körper in der Lösung (freies Ammoniak + Ammoniumnitrat) = 0·015 Mol.

Für den Einfluss dieser inaktiven Körper liefert für die Konzentration 0·00060 an Cinchonidinnitrat die Korrektionstabelle S. 398:

Korr. = + 0·0098°, korrigierter Drehungswinkel α' somit = 3·2853°.

Dieser Winkel α', in Formel (5) eingesetzt, ergibt in zweiter Annäherung für die Konzentration an:

freiem Cinchonidin $m = 0{\cdot}00929$, Cinchonidinnitrat $0{\cdot}01 - m = 0{\cdot}00071$.

Durch weiteres sukzessives Eingehen in die Tabelle, bzw. die Formel (5) erhält man nacheinander:

$\alpha'' = 3{\cdot}2871°$	$\alpha''' = 3{\cdot}2873°$	$\alpha'''' = 3{\cdot}2875°$
$m = 0{\cdot}00928$	$m = 0{\cdot}00927$	$m = 0{\cdot}00927$

Die letzten beiden Werte für m sind konstant geblieben, der Zustand des Gleichgewichtssystems ist, wenn wir den endgültigen Wert für m mit x bezeichnen:

C_{Cinch}	$C_{Cinch\text{-}Nitrat}$	$C_{NH_4NO_3}$	C_{NH_3}
x	$0.01 - x$	x	$0.015 - x$
0.00927	0.00073	0.00927	0.00573

und es wird, nach (II):

$$K = \frac{C_{Cinch} \,.\, C_{NH_4NO_3}}{C_{Cinch\text{-}Nitrat} \,.\, C_{NH_3}} = \frac{0.00927^2}{0.00073 \,.\, 0.00573} = 20.5.$$

Versuchsergebnisse.

Die ersten 58 in äthylalkoholischer Lösung gemachten Versuche betreffen zunächst Ammoniak und die einfachsten aliphatischen Amine, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylamin. Von den Isomeren wurden die Isoverbindungen genommen, weil diese am meisten zugänglich sind, und weil hauptsächlich für die Isoverbindungen die Affinitätskonstanten von Bredig in Wasser gemessen sind. Alsdann folgen einige andere Amine und endlich ein paar rein aromatische Verbindungen.

Die letzten 15 Versuche sind in Methylalkohol gemacht; hierzu sind hauptsächlich solche Basen herangezogen worden, die vorher in Äthylalkohol einigermassen gute und nicht zu grosse Gleichgewichtskonstanten ergeben hatten.

Versuche in Äthylakohol.

Nummer	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: Cinch.-Nitrat	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: freie inakt. Base	Drehungswinkel: direkt gemessen im 4 dm-Rohr	Drehungswinkel: reduziert auf 1 dm-Rohr	Drehungswinkel: korrigiert	Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freies Cinch. x	Gleichgew.-konstante	Konstante im Mittel K	Mit K berechnetes x	$\Delta = x_{gef.} - x_{ber.}$
				I. Ammoniak, NH_3.						
1	0.01000	0.01500	13.10°	3.276°	3.288°	0.00927	20.5		0.00922	+ 0.00005
2	0.01000	0.01000	13.45	3.363	3.385	0.00818	20.2	18.7	0.00812	+ 0.00006
3	0.01000	0.00750	13.95	3.488	3.520	0.00665	15.5		0.00675	+ 0.00010
				II. Methylamin, CH_3NH_2.						
4	0.01000	0.01000	13.13°	3.284°	3.293°	0.00921	136	—	—	—
				III. Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$.						
5	0.01000	0.01250	13.03°	3.257°	3.264°	0.00954	67		0.00944	+ 0.00010
6	0.01000	0.01000	13.26	3.314	3.329	0.00881	55	52	0.00878	+ 0.00003
7	0.01000	0.00750	13.84	3.461	3.489	0.00700	33		0.00715	— 0.00015
				IV. Trimethylamin, $N(CH_3)_3$.						
8	0.01000	0.01500	13.97°	3.492°	3.544°	0.00636	1.29		0.00630	+ 0.00006
9	0.01000	0.01000	14.33	3.584	3.637	0.00528	1.25	1.23	0.00526	+ 0.00002
10	0.01000	0.00750	14.60	3.650	3.697	0.00455	1.30		0.00450	+ 0.00005
11	0.01000	0.00500	15.01	3.752	3.794	0.00339	1.09		0.00349	— 0.00010

Nummer	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: Cinch.-Nitrat	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: freie inakt. Base	Drehungswinkel: direkt gemessen im 4 dm-Rohr	Drehungswinkel: reduziert auf 1 dm-Rohr	Drehungswinkel: korrigiert	Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freies Cinch. x	Gleichgew.-Konstante	Konstante im Mittel K	Mit K berechnetes x	$\Delta = x_{gef.} - x_{ber.}$
			V. Äthylamin, $NH_2C_2H_5$.							
12	0·01000	0·01000	13·08°	3·270°	3·277°	0·00939	237	—	—	—
			VI. Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$.							
13	0·01000	0·01000	13·16°	3·289°	3·299°	0·00915	116	—	—	—
			VII. Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$.							
14	0·01000	0·01500	13·22°	3·304°	3·323°	0·00888	11·5		0·00881	+ 0·00007
15	0·01000	0·01000	13·62	3·405	3·436	0·00761	10·1	10·6	0·00765	— 0·00004
16	0·01000	0·00750	14·03	3·509	3·543	0·00638	10·0		0·00642	— 0·00004
			VIII. Propylamin, $NH_2C_3H_7$.							
17	0·01000	0·01000	13·11°	3·277°	3·286°	0·00929	171	—	—	—
			IX. Dipropylamin, $NH(C_3H_7)_2$.							
18	0·01000	0·01000	13·20°	3·300°	3·313°	0·00899	79	—	—	—
			X. Tripropylamin, $N(C_3H_7)_3$.							
19	0·01000	0·02000	13·34°	3·336°	3·365°	0·00841	3·84		0·00842	— 0·00001
20	0·01000	0·01000	13·88	3·470	3·511	0·00674	4·27	3·88	0·00663	+ 0·00011
21	0·01000	0·00500	14·77	3·694	3·730	0·00416	3·53		0·00421	— 0·00005
			XI. Isobutylamin, $NH_2C_4H_9$.							
22	0·01000	0·01500	12·94°	3·235°	3·238°	0·00981	98		0·00977	+ 0·00004
23	0·01000	0·01000	13·20	3·301	3·313	0·00899	79	77	0·00897	+ 0·00002
24	0·01000	0·00750	13·79	3·448	3·474	0·00717	55		0·00725	— 0·00008
			XII. Diisobutylamin, $NH(C_4H_9)_2$.							
25	0·01000	0·01500	13·09°	3·272°	3·283°	0·00932	22·5		0·00926	+ 0·00006
26	0·01000	0·01000	13·44	3·360	3·382	0·00821	21·0	20·3	0·00818	+ 0·00003
27	0·01000	0·00750	13·93	3·483	3·514	0·00671	17·3		0·00679	— 0·00008
			XIII. Triisobutylamin, $N(C_4H_9)_3$.							
28	0·01000	0·02000	15·85°	3·962°	4·089°	0·00000	0	0	0	—
29	0·01000	0·01000	16·01	4·002	4·072	0·00000	0		0	—
			XIV. Isoamylamin, $NH_2C_5H_{11}$.							
30	0·01000	0·01000	13·12°	3·280°	3·289°	0·00925	152	—	—	—
			XV. Diisoamylamin, $NH(C_5H_{11})_2$.							
31	0·01000	0·01000	13·18°	3·294°	3·305°	0·00907	95	—	—	—
			XVI. Triisoamylamin, $N(C_5H_{11})_3$.							
32	0·01000	0·02000	13·23°	3·308°	3·416°	0.00783	3·94		0·00764	+ 0·00019
33	0·01000	0·01000	13·81	3·453	3·538	0·00643	3·24	3·36	0·00647	— 0·00004
34	0·01000	0·00500	14·76	3·689	3·740	0·00405	2·90		0·00413	— 0·00008

Nummer	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: Cinch-Nitrat	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: freie inakt. Base	Drehungswinkel: direkt gemessen im 4 dm-Rohr	Drehungswinkel: reduziert auf 1 dm-Rohr	Drehungswinkel: korrigiert	Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freies Cinch. x	Gleichgew.-Konstante	Konstante im Mittel K	Mit K berechnetes x	$\Delta = x_{gef.} - x_{ber.}$
				XVII. Benzylamin, $NH_2C_6H_5CH_2$.						
35	0·01000	0·01500	13·08°	3·269°	3·279°	0·00936	24·3		0·00921	+ 0·00015
36	0·01000	0·01000	13·49	3·373	3·398	0·00804	17·2	18·4	0·00811	— 0·00007
37	0·01000	0·00750	13·97	3·493	3·525	0·00658	13·8		0·00674	— 0·00016
				XVIII. Dibenzylamin, $NH(C_6H_5CH_2)_2$.						
38	0·01000	0·02000	13·64°	3·409°	3·451°	0·00743	1·71		0·00705	+ 0·00038
39	0·01000	0·01000	14·36	3·591	3·645	0·00518	1·16	1·30	0·00532	— 0·00014
40	0·01000	0·00500	15·02	3·755	3·797	0·00336	1·04		0·00352	— 0·00016
				XIX. Tribenzylamin, $N(C_6H_5CH_2)_3$.						
41	0·01000	0·00750	15·92°	3·981°	4·062°	0·00007	0	—	—	—
				XX. Methylbenzylamin, $NH(C_6H_5CH_2)CH_3$.						
42	0·01000	0·01500	13·21°	3·301°	3·319°	0·00892	12·1		0·00873	+ 0·00019
43	0·01000	0·01000	13·67	3·417	3·449	0·00746	8·6	9·6	0·00756	— 0·00010
44	0·01000	0·00750	14·08	3·520	3·555	0·00624	8·2		0·00635	— 0·00011
				XXI. Allylamin, $C_3H_5NH_2$.						
45	0·01000	0·01500	13·06°	3·266°	3·275°	0·00941	26·9		0·00938	+ 0·00003
46	0·01000	0·01000	13·36	3·340	3·359	0·00848	31·1	25·4	0·00835	+ 0·00013
47	0·01000	0·00750	13·92	3·481	3·511	0·00674	18·3		0·00690	— 0·00016
				XXII. Piperidin, $C_5H_{11}N$.						
48	0·01000	0·01000	13·19°	3·297°	3·309°	0·00903	87	—	—	—
				XXIII. Formylpiperidin, $C_5H_{10}NCHO$.						
49	0·01000	0·02000	15·84°	3·961°	3·088°	0·00000	0	—	—	—
				XXIV. Piperazin, $C_4H_8(NH)_2$.						
50	0·01000	0·00500	14·59°	3·648°	3·681°	0·00475	17·2		0·00480	— 0·00005
51	0·01000	0·00375	14·96	3·739	3·773	0·00365	21·0	21·7	0·00365	+ 0·00000
52	0·01000	0·00250	15·35	3·838	3·870	0·00247	27·0		0·00246	+ 0·00001
				XXV. Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$.						
53	0·01000	0·01000	15·79°	3·948°	4·042°	0·00032	0·001	—	—	—
				XXVI. Anilin, $NH_2C_6H_5$.						
54	0·01000	0·02000	15·76°	3·940°	4·067°	0·00000	0		—	—
55	0·01000	0·01500	15·84	3·959	4·072	0·00000	0	0	—	—
				XXVII. Dimethylanilin, $NC_6H_5(CH_3)_2$.						
56	0·01000	0·02000	15·76°	3·939°	4·066°	0·00000	0		—	—
57	0·01000	0·01000	15·98	3·994	4·090	0·00000	0	0	—	—
	freiem Cinch.	Phenylhydrazinnitrat		XXVIII. Phenylhydrazin, $C_6H_5NHNH_2$.						
58	0·01000	0·01500	15·74°	3·935°	4·045°	0·00028	0·0005	—	—	—

Versuche in Methylalkohol.

Nummer	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole		Drehungswinkel			Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freies Cinch. x	Gleichgew.-Konstante	Konstante im Mittel K	Mit K berechnetes x	$\Delta = x_{gef.} - x_{ber.}$
	Cinch.-Nitrat	freie inakt Base	direkt gemessen im 4 dm-Rohr	reduziert auf 1 dm-Rohr	korrigiert					
				XXIX. Ammoniak, NH_3.						
59	0·01000	0·01500	13·41°	3·353°	3·368°	0·00939	25·8		0·00926	+ 0·00013
60	0·01000	0·01000	13·83	3·458	3·488	0·00811	18·4	20·2	0·00818	— 0·00007
61	0·01000	0·00750	14·33	3·583	3·619	0·00667	16·3		0·00679	— 0·00012
				XXX. Äthylamin, $NH_2C_2H_5$.						
62	0·01000	0·01000	13·44°	3·359°	3·374°	0·00933	194	—	—	—
				XXXI. Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$.						
63	0·01000	0·01500	13·50°	3·375°	3·397°	0·00908	15·1		0·00906	+ 0·00002
64	0·01000	0·01000	13·88	3·471	3·502	0·00795	15·0	14·7	0·00793	+ 0·00002
65	0·01000	0·00750	14·36	3·589	3·626	0·00659	14·0		0·00662	— 0·00003
				XXXII. Tripropylamin, $N(C_3H_7)_3$.						
66	0·01000	0·02000	13·57°	3·392°	3·421°	0·00883	5·96		0·00899	— 0·00016
67	0·01000	0·01000	14·08	3·519	3·556	0·00737	7·85	7·26	0·00726	+ 0·00008
68	0·01000	0·00500	15·08	3·770	3·807	0·00453	7·98		0·00450	+ 0·00003
				XXXIII. Benzylamin, $NH_2C_6H_5CH_2$.						
69	0·01000	0·01247	13·64°	3·410°	3·437°	0·00865	14·5	—	—	—
				XXXIV. Dibenzylamin, $NH(C_6H_5CH_2)_2$.						
70	0·01000	0·02000	14·05°	3·511°	3·618°	0·00668	1·01		0·00664	+ 0·00004
71	0·01000	0·01500	14·77	3·693	3·765	0·00501	1·01	0·98	0·00498	+ 0·00003
72	0·01000	0·00500	15·47	3·868	3·914	0·00327	0·92		0·00332	— 0·00005
				XXXV. Tribenzylamin, $N(C_6H_5CH_2)_3$.						
73	0·01000	0·00500	16·46°	4·115°	4·167°	0·00018	0·0007	—	—	—

Bei vielen Basen, nämlich den stärkern, konnte nur ein Versuch angestellt werden, weil bei einer andern Ausgangskonzentration als der gewählten von der inaktiven Base nichts frei zurückblieb. Bei den Basen aber, die mehr als einen Versuch zuliessen, ist die Konstanz von K, wie man aus den Tafeln ersieht, manchmal nicht besonders gut. Diese Schwankungen in den Gleichgewichtskonstanten könnten daher rühren, dass sich überhaupt in den betreffenden Systemen noch kein völliger Gleichgewichtszustand eingestellt hätte. Trotzdem dies wenig wahrscheinlich ist, da öftere Versuche lehrten, dass ein solches System nach Verlauf von 48 Stunden noch genau denselben Drehungswinkel aufwies wie bei der ersten Untersuchung, so haben wir doch nicht unterlassen, wenigstens für einige Fälle das klassische Verfahren einzuschlagen, von der andern Seite des Gleichgewichts auszugehen,

also vom freien Cinchonidin und dem Nitrat der inaktiven Base. Hierzu wurden Ammoniumnitrat und Benzylaminnitrat gewählt, da die Nitrate der andern inaktiven Basen aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen zu schwer zum Auskristallisieren zu bringen waren.

Nummer	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: freies Cinchonidin	Anfangskonzentration in 100 ccm Mole: Nitrat der inaktiven Base	Drehungswinkel: direkt gemessen im 4 dm-Rohr	Drehungswinkel: reduziert auf 1 dm-Rohr	Drehungswinkel: korrigiert	Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freies Cinch. x	Gleichgewichtskonstante	Konstante im Mittel K
	a) Äthylalkohol.							
	I. Ammoniak.							
1	0.01000	0.02000	13.59°	3.398°	3.438°	0.00758	22.8	
2	0.01000	0.01500	13.49	3.373	3.404	0.00797	25.1	24.6
3	0.01000	0.01000	13.39	3.348	3.369	0.00836	26.0	
	II. Benzylamin.							
4	0.01000	0.01000	13.44°	3.359°	3.382°	0.00822	21.3	21.3
	b) Methylalkohol.							
	III. Ammoniak.							
5	0.01000	0.02000	13.97°	3.492°	3.543°	0.00750	21.0	
6	0.01000	0.01500	13.90	3.476	3.515	0.00781	20.9	21.8
7	0.01000	0.01000	13.77	3.443	3.471	0.00829	23.5	

Während früher von der Seite Cinchonidinnitrat und freie inaktive Base aus die Konstanten des Gleichgewichts zu 18.7, 18.4, 20.2 sich ergaben, finden sich jetzt 24.6, 21.3, 21.8 als Gleichgewichtskonstanten.

Diese Unterschiede in den Konstanten sind aber ganz unbedeutend, denn eine kleine Winkelabweichung übt einen sehr grossen Einfluss auf den numerischen Wert der Konstante aus. Sie haben wahrscheinlich ihren Grund darin, dass das verwendete Cinchonidin, wie eingangs auseinandergesetzt, immerhin wenn auch kleine Verunreinigungen in Form von andern Alkaloiden einschloss. Diese Verunreinigungen müssen notwendig, je nach dem eingeschlagenen Wege, in verschiedener Weise an der Drehung sich beteiligen, mit andern Worten, die Molekulardrehung des Cinchonidins, das aus dem durch Absättigen und Kristallisieren hergestellten Cinchonidinnitrat im Gleichgewichtssystem frei sich abscheidet, muss notwendig eine etwas andere sein als die des ursprünglichen freien Cinchonidins.

Eine gewisse Gewähr für die Richtigkeit der Beobachtungen und einen Nachweis, dass die Schwankungen der K-Werte in der Hauptsache nur eine Folge der grossen Empfindlichkeit der Konstanten gegenüber

kleinen Konzentrationsverschiebungen sind, bietet auch die letzte Spalte der Tabelle der Hauptversuche. Hier findet sich die Menge x des im Gleichgewicht in den freien Versuchen vorhandenen Cinchonidins aus dem Mittelwerte der K zurückberechnet, und die so errechneten Werte für x zeigen, wie man sich leicht überzeugt, eine gute Übereinstimmung mit den in der sechsten Spalte aufgeführten, aus den Daten der Einzelversuche fliessenden x-Werten.

Für die Berechnung der Gleichgewichte mussten einige Annahmen gemacht werden, deren Richtigkeit sich experimentell nicht unmittelbar beweisen lässt; einmal die Annahme, dass die freie inaktive Base die Drehung von Cinchonidinnitrat ebenso beeinflusse wie das Nitrat der inaktiven Base, und weiter, dass die Einflüsse auf den Drehungswinkel des Gleichgewichtssystems additiv aus den einzeln gemessenen Einflüssen sich zusammensetzen. Um die Richtigkeit dieser Annahmen wenigstens indirekt zu prüfen und zugleich als Generalprobe auf das ganze Verfahren, mischten wir schliesslich die Mengen der einzelnen Stoffe, wie sie sich durch die Rechnung als im Gleichgewicht befindlich ergeben hatten, direkt zusammen und massen dann rückwärts den Drehungswinkel einiger solcher Gemische.

Nr. der Hauptversuche	α im 4 dm-Rohr gefunden	Daraus berechnet in 100 ccm Mole				α für 4 dm gefunden bei dem direkt so hergestellten Gemisch
		freies Cinchonidin	Cinchonidinnitrat	Ammoniak	Ammoniumnitrat	
2	**13·45°**	0·00818	0·00182	0·00182	0·00818	**13·44°**
3	**13·95**	0·00665	0·00335	0·00085	0·00665	**13·92**

Aus der nahen Übereinstimmung der beiden Drehungswinkel darf man schliessen, dass die gemachten Annahmen für die behandelten, also auch wohl für die andern Fälle, tatsächlich sehr angenähert zutreffen.

Erörterung der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zunächst finden sich die sämtlichen Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen Ausgangskonzentrationen der inaktiven Basen und die Mittelwerte derselben. Sieben nicht aufgeführte Basen erwiesen sich als so schwach, dass eine Verdrängung des Cinchonidins aus seinem Nitrat durch sie auf polarimetrischem Wege nicht erreichbar war.

Weiterhin gibt die Tabelle die Werte für $\sqrt{K}$. Für den Fall, dass sämtliche Stoffe mit den Anfangskonzentrationen $b' = b'' = m = 1$ sich

zum Gleichgewicht umsetzen, wird die allgemeine Gleichgewichtsformel (I) zu:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = K,$$

und es drückt:

$$\sqrt{K} = \frac{x}{1-x}$$

das Teilungsverhältnis aus, das für diesen speziellen, einfachsten Fall im Gleichgewicht zwischen zersetztem und unzersetztem Cinchonidinsalz sich einstellt. Dieses „Teilungsverhältnis", das schon von Thomsen benutzt und von ihm als „Avidität", von Ostwald als „relative Affinität" bezeichnet wurde, gibt also ein direktes Mass für die „Stärke" der einzelnen Basen.

Nummer	Base	K bei Ausgangskonzentration der freien inaktiven Base in Millimolen					K im Mittel	$\sqrt{K}$	Affinitätskonstante in wässeriger Lösung K'
		20	15	10	7·5	5			
	In äthylalkoholischer Lösung.								
1	Ammoniak	—	20·5	20·2	15·5	—	18·7	4·32	0·0023
2	Methylamin	—	—	136	—	—	136	11·66	0·050
3	Dimethylamin	—	67	55	33	—	52	7·21	0·074
4	Trimethylamin	—	1·29	1·25	1·30	1·09	1·23	1·11	0·0074
5	Äthylamin	—	—	237	—	—	237	15·35	0·056
6	Diäthylamin	—	—	116	—	—	116	10·77	0·126
7	Triäthylamin	—	11·5	10·1	10·0	—	10·6	3·26	0·064
8	Isopropylamin	—	—	171	—	—	171	13·08	0·053
9	Diisopropylamin	—	—	79	—	—	79	8·89	0·102
10	Triisopropylamin	3·84	—	4·27	—	3·53	3·88	1·97	0·055
11	Isobutylamin	—	98	79	55	—	77	8·78	0·044
12	Diisobutylamin	—	22·5	21·0	17·3	—	20·3	4·51	0·048
13	Isoamylamin	—	—	152	—	—	152	12·33	0·050
14	Diisoamylamin	—	—	95	—	—	95	9·75	0·096
15	Triisoamylamin	—	3·94	3·24	—	2·90	3·36	1·83	—
16	Benzylamin	—	24·3	17·2	13·8	—	18·4	4·29	0·0024
17	Dibenzylamin	1·71	—	1·16	—	1·04	1·30	1·14	—
18	Methylbenzylamin	—	12·1	8·6	8·2	—	9·6	3·10	—
19	Allylamin	—	26·9	31·1	18·3	—	25·4	5·04	0·0057
20	Piperidin	—	—	87	—	—	87	9·33	0·158
	In methylalkoholischer Lösung.								
21	Ammoniak	—	25·8	18·4	16·3	—	20·2	4·50	0·0023
22	Äthylamin	—	—	194	—	—	194	13·93	0·0056
23	Triäthylamin	—	15·1	15·0	14·0	—	14·7	3·83	0·064
24	Tripropylamin	5·96	—	7·85	—	7·98	7·26	2·69	0·055
25	Benzylamin	—	14·5 [1]		—	—	14·5	3·81	0·0024
26	Dibenzylamin	1·01	—	1·01	—	0·92	0·98	0·99	—
27	Tribenzylamin	—	—	—	—	0·0007	0·0007	0·032	—

[1]) Für $a = 12{\cdot}47$.

Der kleinste Wert für $\sqrt{K}$ findet sich in äthylalkoholischer Lösung beim Trimethylamin mit 1·11, in methylalkoholischer Lösung beim Dibenzylamin mit 0·99, der höchste in äthyl- wie methylalkoholischer Lösung beim Äthylamin mit 15·35, 13·93. Aus der Bedeutung von $\sqrt{K}$ ergibt sich unmittelbar, dass die schwächste der untersuchten Basen, für die sich überhaupt eine Gleichgewichtskonstante ergab, unter dem angegebenen Konzentrationsverhältnis das Cinchonidin aus seinem Nitrat um rund 50%, verdrängt, die stärkste um rund 94%. Zwischen diesen äussersten Werten liegen die Werte aller andern. Die Gleichgewichtskonstante steigt also in den betrachteten äussersten Fällen von 1·23, bzw. 0·98 auf 237, bzw. 194, während der Wert der Avidität $\sqrt{K}$ von 1·11, bzw. 0·99 nur auf 15·35, bzw. 13·93 anwächst.

Angeschlossen finden sich noch in den Tabellen die Affinitätskonstanten K', wie sie Bredig[1]) bei den meisten der untersuchten Basen in wässeriger Lösung für das Dissociationsgleichgewicht auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt hat.

Zunächst fällt auf, dass die von Skraup[2]) in seinen auf Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin und Benzylamin beschränkten Versuchen gefundenen K-Werte nach ihrer absoluten Grösse zum Teil von den unserigen abweichen, sie sind bis auf die von Trimethylamin alle bedeutend kleiner; die Reihenfolge ihrer Grösse ist aber angenähert die gleiche.

Ammoniak	Methylamin	Trimethylamin	Benzylamin	
18·7	136	1·2	18·4	*R.* u. *V.*
5	29	1·4	3	*Skraup*

Die kleine Verschiedenheit im Lösungsmittel — Skraup benutzte 99·5%igen Alkohol, der unserige war 97·5%ig — ist nicht der Grund hierfür, denn ein direkter Versuch tat dar, dass zwar die Drehung von Cinchonidin und Cinchonidinnitrat in absolutem Alkohol bedeutend niedriger ist als in wasserhaltigem, dass aber das Gleichgewicht hiervon nicht berührt wird.

In 99·92%igem Alkohol gef.:

$$\underset{(c=0\cdot00804)}{\text{Cinchonidin}}\ [M]_D^{20^0} = 316\cdot6; \qquad \underset{(c=0\cdot00196)}{\text{Cinchonidinnitrat}}\ [M]_D^{20^0} = 392\cdot1.$$

Ausgangskonzentration: c = 0·01-mol. Cinchonidinnitrat, 0·01-mol. Benzylamin. α für 1 dm gef. 3·269; korrig. 3·300. Menge des freigemachten Cinchonidins x = 0·0082 Mole. In 97·5%igem Alkohol gefunden 0·0080 Mole (Nr. 36 der Haupt-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 293 ff. (1894).
[2]) A. a. O.

versuche). Die Übereinstimmung ist gut in Anbetracht dessen, dass als Korrektionswerte für diesen Fall die eigentlich für 97·5%igen Alkohol geltenden benutzt wurden, um nicht die ganze Untersuchung wiederholen zu müssen.

Vielleicht liegt bei der schon mehrfach hervorgehobenen grossen Empfindlichkeit der Konstanten gegen kleine Winkelverschiebungen der Grund für die Abweichungen der Skraupschen Zahlen in der Inkonstanz des Jodhydrats (vgl. oben). Übrigens sind auch die experimentellen Grundlagen für die Korrektionsrechnungen bei Skraup etwas sehr beschränkt. So stellte er z. B. über die Beeinflussung der Drehung des Cinchonidinsalzes durch inaktive Körper nur einen Versuch an.

Wählt man, zum bessern Vergleich der von uns ermittelten Gleichgewichtskonstanten, bzw. Aviditäten untereinander wie mit den Affinitätskonstanten in wässeriger Lösung, Ammoniak gleichmässig als Ausgangssubstanz mit der Stärke 1, so erhält man folgende Tafel:

	K' in Wasser (Bredig)	K in Äthylalkohol	K in Methylalkohol	Avidität $\sqrt{K}$ in Äthylalkohol
Ammoniak	1	1	1·1	1
Methylamin	22	7·3	—	2·7
Dimethylamin	32	2·7	—	1·64
Trimethylamin	3·2	0·07	—	0·26
Äthylamin	24	12·7	10·4	3·56
Diäthylamin	55	6·2	—	2·49
Triäthylamin	28	0·57	0·79	0·75
Propylamin	20	9·1	—	3·02
Dipropylamin	44	4·2	—	2·05
Tripropylamin	24	0·21	0·39	0·46
Butylamin	13	4·1	—	2·02
Dibutylamin	21	1·1	—	1·05
Tributylamin	11	0·0	—	0·0
Amylamin	22	8·1	—	2·85
Diamylamin	42	5·1	—	2·26
Triamylamin	—	0·18	—	0·42
Allylamin	2·5	1·36	—	1·17
Benzylamin	1·0	0·98	0·78	0·99
Dibenzylamin	—	0·07	0·05	0·26
Tribenzylamin	—	0·0	0·0	0·0
Piperidin	69	4·7	—	2·17
Formylpiperidin	—	0·0	—	0·0

Im allgemeinen gelangen, wie die Tafel zeigt, die aus den Bredigschen Affinitätsmessungen in wässeriger Lösung bekannten Beziehungen

zwischen Stärke der Basen und ihrer Konstitution auch in den Konstanten der Verdrängungsgleichgewichte in alkoholischer Lösung prägnant zum Ausdruck. Wir beobachten auch hier erhebliche Steigerung der Aviditätskonstanten beim Ersatz des Ammoniakwasserstoffs durch Alkylreste. Bei wachsendem Kohlenstoffgehalt des substituierenden Alkyls finden wir zunächst Steigerung vom Methyl zum Äthyl, dann wieder Abnahme bis zu den Butylaminen einschliesslich, von da an Steigerung. Gleichmässig in beiden Reihen erscheint weiter das Monobenzylamin genau ebenso stark wie das Ammoniak, so dass der negativierende Einfluss der Phenylgruppe die positivierende Wirkung des Methyls im Methylamin gerade aufhebt. Analog findet sich die starke Avidität des Piperidins durch den Eintritt eines Formylrestes auf den Wert Null, im Vergleich zu Cinchonidin, herabgedrückt.

In dieser Hinsicht können unsere Messungen also als experimentelle Bestätigung des von Arrhenius[1]) theoretisch abgeleiteten Satzes gelten, demzufolge die Aviditäten zweier Säuren oder Basen sich sehr nahe verhalten wie ihre Dissociationskonstanten, bzw. Dissociationsgrade.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Reihen von Konstanten findet sich jedoch in der Reihenfolge der Stärke bei der schrittweisen Substitution des Ammoniakwasserstoffs durch ein und dasselbe Alkyl. In äthylalkoholischer Lösung ist nach unsern Aviditätsmessungen stets das Monoderivat die stärkste Base. Bei weiterm Eintritt von Alkyl vollzieht sich dann vom Mono- zum Triderivat hin der Abfall der Stärke vollständig gleichmässig bei allen untersuchten Basengruppen, auch der aromatischen. In wässeriger Lösung, gemäss den Dissociationskonstanten, erscheint hingegen bei den aliphatischen Aminen das mittlere Glied, das Diderivat, ausnahmslos als die stärkste Base; der Eintritt eines zweiten Alkylrestes wirkt also stark positivierend, während ein dritter Alkylrest umgekehrt einen solchen Abfall der Stärke hervorruft, dass das Triderivat, im allgemeinen auf die Stärke des Monoderivats hinabsinkt, unter Umständen noch tiefer.

Dieses von Bredig festgestellte, immerhin auffällige Verhalten führt Walker[2]) darauf zurück, dass die durch Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen erschlossenen Werte für die Dissociationskonstante K' bei schwachen Basen — im Gegensatz zu schwachen Säuren — in Wirklichkeit nicht die Gleichgewichtskonstanten zwischen dem nichtdissociierten Hydroxyd und seinen Ionen seien, sondern eine Funktion der eigentlichen Dissociationskonstante und der Konstante eines gleich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 13 (1890).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 600 (1907).

zeitig in den wässerigen Lösungen der Basen bestehenden Hydratationsgleichgewichts. Die besprochenen Sprünge in den Konstanten der mono-, di- und trisubstituierten Amine sollen dann durch Verschiedenheiten in der Hydratation der betreffenden Basen verursacht sein.

Stellt man sich auf den Boden dieser Walkerschen Auffassung, so bedeutet der von uns beobachtete gleichmässige Aviditätsabfall bei den betreffenden Aminen in alkoholischer Lösung in gewissem Sinne eine Stütze für sie. Denn eine wenn auch numerisch nicht gleiche, so doch wenigstens gleichgerichtete Wirkung der an zweiter und dritter Stelle eintretenden gleichen Alkylgruppen erscheint naturgemäss, solange man die drei Valenzen des Stickstoffs als gleichwertig ansieht, und sie würde bei unsern Versuchen ungetrübt hervortreten müssen, da die alkoholische Lösung das störende Hydratationsgleichgewicht ausschliesst.

Versuche über polarimetrische Aviditätsmessungen der beschriebenen Art an schwächern Säuren, mit Hilfe einer aktiven Vergleichssäure, sind in Angriff genommen.

Bonn a. Rh., Chemisches Institut der Universität.

Merkurosulfat als Depolarisator in Normalelementen.

Von

G. A. Hulett[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 11.)

Ein Artikel von P. J. van Ginneken über: „Das Merkurosulfat als Depolarisator im Weston-Clarkschen Normalelement"[2]) stellt eine interessante Diskussion der Fragen dar, die mit den Kathodensystemen dieser Elemente verknüpft sind und einen Versuch, die Ideen „von Roozeboom über ternäre Systeme, welche pseudo-binär sind"[3]), auf das Kathodensystem des Kadmium- oder Westonelements anzuwenden. Herr van Ginneken bietet keine experimentelle Arbeit, und da er seine Erörterung zum grossen Teil auf die Arbeit anderer gründet, scheint es angebracht, auf einige Punkte hinzuweisen, die er nicht vollkommen verstanden zu haben scheint. van Ginneken gibt an, dass er nicht versteht, was in meinen Abhandlungen mit dem Ausdruck „Quecksilberkonzentration" gemeint ist. Ich habe Veranlassung gehabt, viele Analysen der Lösungen der Kathodensysteme dieser Elemente auszuführen, und habe eine ausführliche Beschreibung der Analysenmethode gegeben[4]). „Die klare Lösung aus dem Kathodensystem hatte eine Dichte von 1·6176, enthielt 760 g $CdSO_4$ in einem Liter, aber nur ungefähr 1 g Merkurosulfat, und es stellten sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen, bis eine besondere Analysenmethode ausgearbeitet war. Es zeigte sich, dass ein Überschuss von Salzsäure die Fällung von CdS durch Schwefelwasserstoff vollkommen verhinderte, aber das ganze Quecksilber wurde als schwarzes Sulfid ausgefällt. Indessen erwies sich die Schwierigkeit der Trennung dieses Quecksilbersulfids von der zähen Flüssigkeit als so gross, dass man es nicht zu quantitativen Bestimmungen verwenden konnte, obgleich es zur Entdeckung von Quecksilberspuren in der konzentrierten Kadmiumsulfatlösung und auch zur Bestimmung kleiner Mengen auf kolorimetrischem Wege diente.

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 687 (1911).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 449 (1905).

[4]) Phys. Rev. **27**, 343 (1908).

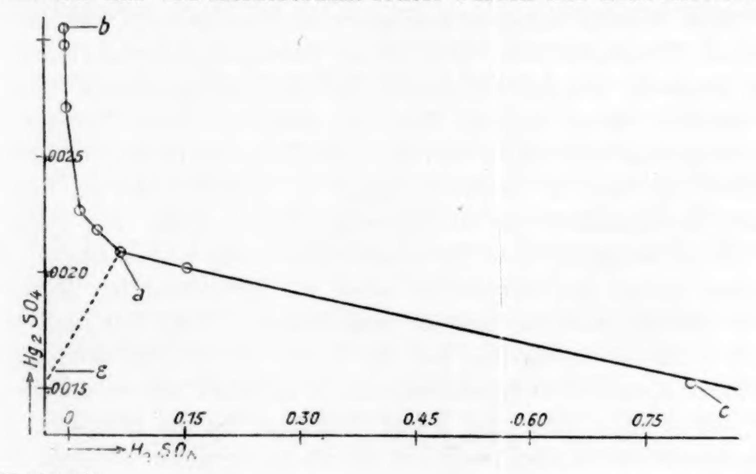
Salzsäure fällte, wie sich zeigte, Quecksilber aus diesen Lösungen als Merkurochlorid, dem nach den Angaben von Ley und Heimbucher eine Löslichkeit von nur 0·2 g im Liter zukommt, das also viel unlöslicher ist als Silberchlorid, und es ergab sich, dass das Merkurochlorid sich bald zusammenballte und gut filtrierte. Es ist indessen bekannt, dass diese Lösungen auch eine gewisse sehr kleine Konzentration von Merkuriquecksilber enthalten, da sich in einer Lösung, die mit Quecksilber in Berührung steht, zwischen dem Merkuro- und dem Merkuriquecksilber immer ein Gleichgewicht einstellt, aber im Falle des Quecksilbers begünstigt das Gleichgewicht den Merkurooxydationszustand so, dass wahrscheinlich weniger als ein Prozent des Quecksilbers in der Lösung im Merkurizustand vorlag. Mit Rücksicht auf diesen Zustand schien es am zweckmässigsten, auf das Fällungsmittel, HCl, ein Reduktionsmittel folgen zu lassen, und es wurde Schwefeldioxyd benutzt. Diese Reagenzien entfernten das Quecksilber so vollkommen, dass Schwefelwasserstoff nicht eine Spur von Quecksilber im Filtrat anzuzeigen vermochte. Das Merkurochlorid liess sich leicht in einem Goochschen Tiegel sammeln, es wurde mit Wasser gewaschen und in einem Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet. Es war früher gezeigt worden, dass dieser Niederschlag auf diese Weise ohne Verlust vollkommen getrocknet werden konnte, während er bei 100° merklich flüchtig war, und es wurde wieder gefunden, dass dies eine höchst befriedigende Analyse und eine äusserst genaue Bestimmungsmethode für Quecksilber ist".

Die erhaltenen Resultate wurden auf Merkurosulfat, Hg_2SO_4, umgerechnet und in Gestalt von Tabellen angegeben und auch als Kurven aufgetragen, die sachgemäss bezeichnet waren, so dass die Bedeutung nicht missverstanden werden konnte. Das Merkuriquecksilber war in so geringer Menge vorhanden, dass seine Vernachlässigung die Resultate oder die Gestalt der Kurven nicht beeinflusst haben würde, aber da es nicht möglich war, die Spur von Merkuriquecksilber mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, um Ergebnisse von Bedeutung zu erlangen, wurde es für das Zweckmässigste erachtet, das gesamte Quecksilber auf die geschilderte Weise zu bestimmen. Bei der Erörterung des Verhaltens dieses Elements habe ich den Ausdruck „Quecksilberkonzentration" benutzt, um die erhaltenen Resultate anzugeben, und ich hatte nicht die Absicht, die Konzentration der Quecksilberionen anzudeuten, wie van Ginneken annahm[1]). Wir haben sehr wenig Kenntnis über

[1]) Loc. cit. S. 194.

die elektrolytische Dissociation von Merkurosulfat in Wasser, während wir es im Kathodensystem des Westonelements mit Merkurosulfat zu tun haben, das in einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat aufgelöst ist, welch letztere 76 g dieses Salzes auf 100 g Wasser gelöst enthält, und wir haben keinerlei Kenntnis über den Zustand des Quecksilbers in diesem Lösungsmittel, so dass die an verdünnten wässerigen Lösungen gewonnenen Begriffe bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnis dieses Systems von sehr wenig Nutzen sind.

Es wird zweckmässig sein, zunächst eine Darstellung der Sachlage im Kathodensystem des Westonelements zu geben. Dieses System besteht aus einer Quecksilberelektrode, die mit einer Paste von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$, Hg_2SO_4 und einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat bedeckt ist. Das Potential dieser Elektrode ist in manchen Elementen nicht konstant, sondern zeigt häufig einen abnehmenden Wert. Wenn das System aufgerührt wird, steigt das Potential dieser Elektrode über den normalen Wert und nimmt dann ab, zunächst rasch und dann langsamer, aber es bleibt nicht bei dem „normalen“ Wert stehen. Wichtige Aufklärung wurde dadurch erhalten, dass man dieses System untersuchte, nachdem bekannte Mengen von Schwefelsäure zugefügt waren, und indem man die Wirkung auf das Potential und die Quecksilberkonzentration des Kathodensystems dieses Elements beobachtete[1]). Die folgende Figur gibt die Quecksilberkonzentrationen an, die sich fanden, wenn die gesättigten Lösungen von Kadmiumsulfat mit Zusatz bekannter Mengen von Schwefelsäure mit einem Überschuss von Kadmiumsulfat und von Merkurosulfat rotiert wurden und nach Erreichung



[1]) Phys. Rew. **27**, 337 (1908).

des Gleichgewichts oder eines beständigen Zustands die klare Lösung wie oben beschrieben analysiert wurde.

Ausgehend vom Punkte *c*, wo die Kadmiumsulfatlösung 0·810 Mole Schwefelsäure auf den Liter enthielt, fanden sich 0·001524 Mole Quecksilber, berechnet auf Hg_2SO_4, wenn sich das System im Gleichgewicht befand. Bei Verminderung der Säurekonzentration zeigte sich eine gleichmässige Steigerung der Quecksilberkonzentration bis zum Punkte *a*, der eine Konzentration von 0·08 Molen Schwefelsäure auf den Liter darstellt. In diesem Punkte *a* trat ein deutlicher Knick in der Kurve auf. Die Linie *ac* stellt die Löslichkeit von Merkurosulfat in einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat mit verschiedenen Mengen von Schwefelsäure dar, und sie ist die Gleichgewichtskurve des Systems $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, Hg_2SO_4, Hg und gesättigte Lösung bei 25° für Säurekonzentrationen oberhalb 0·08 Mole Schwefelsäure pro Liter. Die Werte konnten von beiden Seiten her erreicht werden, und das Potential zwischen dem Quecksilber und der Lösung war konstant, einerlei ob das System umgerührt wurde oder nicht. Dies steht in entschiedenem Gegensatz zu dem Verhalten dieses Systems, wenn die Säurekonzentrationen niedriger als 0·08 Mole pro Liter waren. Die erhaltenen Resultate sind durch die Kurve *ab* dargestellt, und diese Kurve wurde durch Auftragen der nach zwei oder drei Wochen währendem Rotieren der Systeme bei 25° gefundenen Quecksilberkonzentrationen erhalten. Mit andern Apparaten und Methoden werden andere Resultate erhalten, und das Potential zwischen dem Quecksilber und der Lösung ist nicht konstant, sondern hängt davon ab, ob das System rotiert oder in Ruhe ist. Diese Systeme befanden sich nicht im Gleichgewicht, und die erhaltenen Konzentrationen sind keine Gleichgewichtskonzentrationen, aber sie geben wichtige Aufklärung über das Verhalten dieses Systems. Es erscheint kaum fraglich, dass das Verhalten dieses Systems bei Säurekonzentrationen unter 0·08 Mol pro Liter auf Hydrolyse zurückzuführen ist, aber die Reaktion verläuft so langsam, dass das System in den Versuchszeiten das Gleichgewicht nicht erreicht. Der Punkt *a* ist ein nonvarianter Punkt für dieses System, und ausser Dampf, gesättigter Lösung und Quecksilber haben wir Kadmiumsulfat, Merkurosulfat und das basische Salz als feste Phasen. Wenn wir links über diesen Punkt *a* hinausgehen und das System im Gleichgewicht halten wollen, so muss das normale Merkurosulfat als feste Phase verschwinden, und wir würden dann eine Kurve verfolgen, die die Löslichkeit des basischen Salzes in Gegenwart von Säurekonzentrationen zwischen 0·08 und 0 Molen Schwefelsäure auf den Liter darstellt. Wenn diese Kurve

ebenfalls eine gerade Linie ist, und wenn das basische Salz eine geringe Löslichkeit besitzt, so könnten wir eine Linie ähnlich der punktierten Linie *ae* erwarten, aber wir haben keine Kenntnis von der Löslichkeit des basischen Salzes in einer Kadmiumsulfatlösung; daher mag sich die Linie *ae* ebensowohl aufwärts wie abwärts vom Punkte *a* erstrecken, oder sie braucht keine gerade Linie zu sein. Bei der Erörterung der Resultate habe ich angenommen, dass eine Kadmiumsulfatlösung Merkurosulfat auf gleiche Weise hydrolysiert wie dies das Wasser tut:

$$2\,Hg_2SO_4 + 2\,H_2O = Hg_2(OH)_2Hg_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Es kann wenig Zweifel darüber bestehen, dass irgend ein basisches Salz gebildet wird, obgleich wir nicht wissen, ob dieses basische Salz oder das normale Salz als solches sich in der Kadmiumsulfatlösung auflöst. Die interessante und ungewöhnliche Tatsache ist, dass diese Reaktion einen sehr langsamen Verlauf zeigt, und dass wir nicht imstande waren, das System durch Rotieren bei 25° in den Gleichgewichtszustand zu bringen. Gewöhnlich ist, wenn Hydrolyse eintritt, die Reaktion so rasch, dass das System sofort den Gleichgewichtspunkt *a* mit der entsprechenden Säurekonzentration erreicht, hier dagegen scheint sich das System rasch mit dem normalen Merkurosulfat zu sättigen[1]), und dann verwandelt die langsame Hydrolyse etwas von dem normalen Salz in basisches Salz und Säure, die beide in Lösung bleiben, worauf sich neues normales Salz löst. Dieser Vorgang verläuft so lange weiter, bis die Lösung mit basischem Salz gesättigt ist, und es als feste Phase auftritt. Das Erscheinen des basischen Salzes als feste Phase ist kein charakteristischer Punkt für das System, da die Gleichgewichtskonzentration von 0·08 Mol pro Liter sich noch nicht gebildet hat; das System ist noch weit vom Gleichgewichtspunkt (*a*) entfernt, und die Hydrolyse wird noch weiter fortschreiten. Von diesem Punkte, dem Erscheinen des basischen Salzes als feste Phase, bis zum Gleichgewichtspunkte (*a*) muss sich notwendigerweise eine Abnahme der Gesamtquecksilberkonzentration der Lösung einstellen, da sowohl das basische wie das normale Salz in fester Form vorhanden sind, und die zunehmende Säurekonzentration die Löslichkeit beider Stoffe herabdrückt.

Das Ungewöhnliche bei diesen Veränderungen ist die Zunahme der Gesamtquecksilberkonzentration während der ersten Stadien der Hydrolyse, d. h. bis das basische Salz als feste Phase auftritt. Wir können diese Änderung wegen der Langsamkeit der Hydrolyse verfolgen, und es dürfte sich empfehlen, sie etwas eingehender zu betrachten.

[1]) Phys. Rev. **27**, 360 (1908).

Wenn wir die Löslichkeitslinie des normalen Salzes (ac) bis zur Ordinatenachse verlängern, so findet sich, dass die Löslichkeit des normalen Salzes bei der Säurekonzentration Null 0·00214 Mole Merkurosulfat im Liter beträgt, ferner ist gefunden worden, dass das normale Salz eine Kadmiumsulfatlösung rasch sättigt[1]). Nun wandelt die langsame Hydrolyse etwas von diesem normalen Salz in basisches Salz und Säure um, und wenn die angegebene Gleichung die Reaktion darstellt, so bilden zwei Mole des normalen Salzes ein Mol des basischen $(Hg)_2(OH)_2HgSO_4$ und ein Mol H_2SO_4, die beide in Lösung bleiben. Zwei Mole des normalen Salzes sind aufgebraucht worden, und es löst sich nun mehr auf. Die Säure ist bestrebt, die Löslichkeit des normalen Salzes zu erniedrigen, aber die Wirkung ist in diesem Punkt zu vernachlässigen, wie sich leicht zeigen lässt. Nach dem Rotieren einer Kadmiumsulfatlösung mit einem Überschuss von Merkurosulfat war die höchste beobachtete Quecksilberkonzentration ungefähr 0·003 Mol pro Liter, und wenn 0·00214 hiervon von dem normalen Salz herrühren, so beträgt die Konzentration des basischen Salzes 0·00086 und die Konzentration der gebildeten Schwefelsäure die Hälfte davon oder 0·00043. Nun ergibt sich aus der Neigung der Löslichkeitskurve des normalen Salzes (ac), dass eine Erhöhung der Säurekonzentration um 0·00043 die Löslichkeit des normalen Salzes nur um 0·00000033, also einen durchaus zu vernachlässigenden Betrag, vermindert.

Es ist zu beachten, dass wir uns durch zwei- oder dreiwöchentliches Rotieren dieses Systems dem Gleichgewichtspunkt (a) nur um ein kleines Stück genähert haben, und da Anzeichen dafür vorhanden sind, dass das basische Salz einer sekundären Hydrolyse unterliegt, so ist wenig Hoffnung auf Erreichung des Gleichgewichts dieses Systems durch Rotieren vorhanden. In dem Element dagegen erweist sich, wie gezeigt worden ist[1]), die Hydrolyse an der Oberfläche der Quecksilberelektrode als katalysiert. Wie schon bemerkt, geben diese Tatsachen eine Erklärung des Verhaltens des Kadmiumnormalelements mit der Zeit, und wir brauchen nur die Änderung der E. K. mit der durch das Experiment bestimmten Änderung der Gesamtquecksilberkonzentration zu berücksichtigen.

van Ginneken macht gegen das Gesagte Schlussfolgerungen aus der Dissociationstheorie geltend[2]). Er behauptet: „In der Gleichung $c_1^2 c_2 = K c_3$, in welcher c_1 die Konzentration der Hg-Ionen in der Lösung, c_2 die der SO_4-Ionen, c_3 die der Hg_2SO_4-Moleküle und K die

[1]) Phys. Rev. **30**, 648.
[2]) Loc. cit. S. 694.

Löslichkeitskonstante darstellen, wird, wenn festes Merkurosulfat zugegen ist, das Produkt $c_1^2 c_2$ konstant sein. Eine Zunahme der Hg-Ionen (Zunahme von c_1) wird nur eintreten, wenn die Konzentration der SO_4-Ionen (c_2) abnimmt; bei der Bildung des $Hg_2(OH)_2$ und der Schwefelsäure in der Lösung tritt offenbar das Umgekehrte ein." Später, auf S. 703, schliesst er aus seinem Diagramm, dass während der langsamen Hydrolyse die Quecksilberkonzentration zu- und später abnehmen kann, aber während dieser ganzen Zeit nimmt die Konzentration des Quecksilberions ab. Dieses letztere ist der Hauptunterscheidungspunkt, und da wir keine Kenntnis über Dissociation oder Ionenkonzentrationen in diesen Lösungen haben, so handelt es sich bestenfalls um eine Angelegenheit der Spekulation. Wenden wir uns aber zunächst der Gleichung für das Löslichkeitsprodukt zu: Wenn Merkurosulfat in einer Kadmiumsulfatlösung in normaler Weise sich löst und dissociiert, so werden wir nach der Arbeit von Ogg[1]) das Doppelion $(\overset{+}{Hg}-\overset{+}{Hg})$ erwarten, und die Gleichung würde lauten: $c_1 c_2 = K c_3$. Nun würde diese Gleichung für das System gelten, solange es sich im Gleichgewichte befindet, im Punkte a und längs der Kurve ac, aber sie würde nicht gelten für die Systeme links vom Punkte a, mit denen wir experimentiert haben, denn keines dieser Systeme befand sich im Gleichgewicht. Daher sind die Schlussfolgerungen, die van Ginneken durch Anwendung dieser Gleichung auf die für diese Systeme mit weniger als 0·08 Molen Schwefelsäure erhaltenen Konzentrationsresultate gezogen hat, ungültig.

van Ginneken schliesst auch[2]), dass während der langsamen Hydrolyse die Quecksilberionenkonzentration dauernd abnimmt. Wenn wir eine Annahme über die elektrolytische Dissociation des Quecksilbers in diesem System machen, so scheint mir diesen Schlussfolgerungen durch die folgenden Beobachtungen direkt widersprochen zu werden:

Kathodensystem	Quecksilberkonzentration	E. K. des Elements
„Normal"	0·00214	1·01840
21 Tage rotiert	0·002701	1·01905
21 Tage rotiert	0·002980	1·01940
20 Tage rotiert	0·003043	1·02015

Die „Normal"werte wurden durch Extrapolieren der Kurve ac (Fig. 1) und der elektromotorischen Kräfte, die dieser Kurve entsprechen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 285 (1898).
[2]) Loc. cit. S. 703.

erhalten. Dies kann als die Löslichkeit von Merkurosulfat in einer Kadmiumsulfatlösung betrachtet werden, falls keine Hydrolyse eintritt. Die andern Resultate sind direkt bestimmte Quecksilberkonzentrationen und die E. K. eines regulierbaren Elements, das diese Lösungen über einer Quecksilberkathode enthielt, während die Kadmiumamalgamanode mit einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung bedeckt war. Die Änderung in der E. K. der Elemente rührt von der Änderung des Potentials zwischen dem Quecksilber und der Lösung in dem Kathodensystem her, da gezeigt wurde, dass die Anode konstant bleibt, und jede Potentialdifferenz an der Grenze der Anoden- und Kathodenelektrode zu vernachlässigen ist. Man sieht, dass das Potential der Kathodenelektrode sich in derselben Richtung ändert wie die Quecksilberkonzentration. Diese Resultate sind typisch für viele andere, die erhalten worden sind. Solange wir nicht ein Einzelpotential in befriedigender Weise bestimmen können, würde eine Berechnung der Ionenkonzentrationen aus diesen Zahlen nicht gerechtfertigt sein, aber dieselben widersprechen direkt der Schlussfolgerung van Ginnekens, dass während des Verlaufs der langsamen Hydrolyse die Quecksilberionkonzentration dauernd abnimmt. Es sei die Aufmerksamkeit auf die eben angegebene Tabelle gelenkt, da die Ergebnisse keinen konstanten Maximalwert der Quecksilberkonzentration oder der E. K. zeigen, und dies wird durch andere von uns erhaltene Resultate noch weiter betont. van Ginnekens Diagramm würde hier einen konstanten Wert erklären[1]), aber besonders seine Behauptung auf S. 707: „Unserer Auffassung nach (auch Huletts Auffassung müsste ihn unserer Ansicht nach zu dieser Konsequenz führen) müsste die Abnahme der E. K. nach dem Rotieren so lange dauern, bis der Normalwert der E. K. erreicht ist, sodann müsste sie konstant bleiben," bedeutet durchaus einen Irrtum. Unsere Erfahrung geht dahin, dass ein Element, das ganz „normal" gewesen ist, eine erhöhte E. K. zeigen wird, wenn das Kathodensystem gerührt wird, und dann tritt eine Abnahme ein, die bei dem normalen Wert nicht zum Stillstand kommt[2]). Unsere Erklärung des Verhaltens dieser Kathodensysteme steht im Einklang mit diesen Tatsachen[3]), während die van Ginnekensche dies nicht tut.

van Ginneken gründet seine Erörterung auf die Annahme, dass die Reaktion die folgende ist: $Hg_2SO_4 + 2H_2O = Hg_2(OH)_2 + H_2SO_4$, und (die Annahme) dass diese Stoffe in einer Kadmiumsulfatlösung

[1]) Phys. Rev. **2**, 359.
[2]) Phys. Rev. **30**, 648.
[3]) Phys. Rev. **2**, 359.

in normaler Weise sich auflösen und dissociieren, aber es ist fraglich, ob die Veränderungen so einfach sind; jedenfalls sind van Ginnekens Schlüsse mit, unserer Ansicht nach, wohlbegründeten Tatsachen im Widerspruch.

Es sei hinzugefügt, dass wir jetzt weitere Anzeichen für die katalytische Wirkung einer Quecksilberoberfläche auf die Hydrolyse von Merkurosulfat in einer Kadmiumsulfatlösung haben[1]), und die von uns gegebene Erklärung rechtfertigt die Tatsachen, die an diesem interessanten und komplizierten System beobachtet worden sind.

[1]) Phys. Rev. **30**, 648.

Princeton, März 1911.

Zu Herrn Lussanas Bemerkung: Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen[1].

Von

Friedrich Körber.

(Eingegangen am 25. 5. 11.)

Herr Lussana hat im Jahre 1897 aus seinen Versuchsresultaten[2]) durch Extrapolation gefolgert, dass die Isobaren des Leitvermögens einer Lösung sich alle bei einer bestimmten Temperatur in einem Punkte der Temperaturachse schneiden. Aus dieser Annahme folgerte er dann ganz richtig, dass für jede Lösung eine „Inversionstemperatur" existieren würde, bei der der Widerstand vom Drucke unabhängig sein müsste; für eine bestimmte Temperatur würde also die Widerstandsisotherme parallel zur Druckachse verlaufen. Auf Grund seiner experimentellen Resultate war Herr Lussana bis zu einem gewissen Grade zu dieser Extrapolation berechtigt. Er hätte sie aber bestimmt unterlassen, wenn er sich Rechenschaft gegeben hätte über die Abhängigkeiten der einzelnen Glieder vom Druck, deren Summe die Widerstandsänderung durch den Druck darstellt. Es wäre ihm das möglich gewesen, wenn er nur die schon zwei Jahre früher (1895) veröffentlichten Überlegungen von Herrn G. Tammann[3]) über diesen Punkt mehr berücksichtigt hätte. Aus der von Herrn G. Tammann aufgestellten Gleichung für die Beeinflussung des Leitvermögens durch den Druck:

$$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p}=\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}+\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}+\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}+\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\alpha'}\frac{\Delta\alpha'}{\Delta p}$$ [4])

— λ bedeutet das Leitvermögen der Lösung, λ' das des Lösungsmittels, η die Ionenreibung, v das Volumen, α den Dissociationsgrad des gelösten Stoffs und α' den des Lösungsmittels — ergibt sich, dass für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte, bei denen die beiden letzten Glieder zu vernachlässigen sind, für die von Lussana vermutete, in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 420 (1911).
[2]) Nuovo Cimento [4] **5**, 357 u. 441 (1897).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 725 (1895).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 458 (1898).

Wirklichkeit aber nicht existierende „Inversionstemperatur" für alle Drucke die Bedingung:

$$\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}+\frac{1}{\eta}\frac{\Delta \eta}{\Delta p}=0$$

gelten müsste.

Diese Bedingung kann für eine bestimmte Temperatur aber nur für einen bestimmten Druck erfüllt sein, nicht aber für alle Drucke oder auch nur für ein grösseres Druckintervall; denn während mit steigendem Druck die innere Reibung beschleunigt wächst, wird die Volumabnahme mit steigendem Druck immer kleiner. Für verdünnte wässerige Lösungen, auf die sich die Untersuchungen Herrn Lussanas gerade beziehen, kann diese Bedingung für ein grösseres Druckintervall also nicht erfüllt sein. Bei diesen Lösungen wird also eine „Inversionstemperatur" nicht auftreten können, eine Folgerung, die gestützt wird durch die Ergebnisse meiner Untersuchungen an 0·01-norm. KCl-Lösung[1]).

Herr Lussana sah sich denn auch selbst nicht in der Lage, die Vorhersage von der wahrscheinlichen Existenz einer „Inversionstemperatur" für jede Lösung in vollem Umfange aufrecht zu erhalten[2]). Er modifizierte seine Annahme, indem nur innerhalb eines kleinen Druckintervalls bei Drucksteigerung der Widerstand seinen Wert für Atmosphärendruck ungeändert beibehalten soll, um dann mit steigendem Druck zu wachsen. Die Widerstandsisotherme wird also für diese Temperatur im Punkte $p=0$ tangential an die Druckachse, das heisst aber nichts weiter, als dass das Minimum der Widerstandsisotherme, das sich ja mit steigender Temperatur zu kleinern Werten des Drucks verschiebt, in den Druck $p=0$ hineinrückt. Abgesehen von dieser Zufälligkeit, ist die Kurve für die betreffende Temperatur in keiner Weise vor den andern ausgezeichnet.

Ist nun der Dissociationsgrad kleiner, sei es, dass es sich um eine konzentriertere Lösung oder um eine Lösung eines schwach dissociierten Elektrolyten handelt, so müsste, wenn wirklich eine „Inversionstemperatur" existierte, wie Herr Lussana es will, für alle Drucke bei dieser Inversionstemperatur die Gleichung:

$$\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}+\frac{1}{\eta}\frac{\Delta \eta}{\Delta p}+\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta \alpha}{\Delta p}=0$$

gelten.

Die Erfüllung dieser Bedingung für ein grösseres Druckintervall ist nach unserer Kenntnis der einzelnen Glieder der Gleichung eben-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 212 (1909).

[2]) Nuovo Cimento [5] **18**, 172 (1909).

falls recht unwahrscheinlich; für genügend hohe Drucke wird stets die durch das schnelle Anwachsen des Gliedes $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ bedingte Leitfähigkeitsverschlechterung über die Verbesserung durch Änderung des Volumens und der Dissociation überwiegen müssen. Um ein durchaus zufälliges Resultat wird es sich handeln, wenn das Experiment ergibt, dass innerhalb der der experimentellen Bestimmung zugänglichen Druckgrenzen der Widerstand einer Lösung sich bei einer bestimmten Temperatur im wesentlichen unabhängig vom Drucke zeigt. Bei der Untersuchung der Druckbeeinflussung des Leitvermögens einer 0·1-norm. Malonsäurelösung in Äthylalkohol hat nun Herr E. W. Schmidt[1]) die Tatsache gefunden, dass für $+8^0$ im Druckintervall von 1—3000 kg/qcm der Widerstand praktisch unabhängig vom Druck ist, und hat dieses Resultat auf Grund der Theorie als ein zufälliges gedeutet. Und nun beklagt sich Herr Lussana, dass Herr E. W. Schmidt hier nicht durch ein Zitat darauf hingewiesen habe, dass die von ihm für wässerige Lösungen vorausgesagte, unserer Erfahrung nach aber nicht existierende „Inversionstemperatur" nunmehr bewiesen sei. Herr E. W. Schmidt war aber nicht verpflichtet, die auf reinster Empirie fussenden Extrapolationen Herrn Lussanas noch besonders zu erwähnen. Warum sollte auch Herr E. W. Schmidt, nachdem er diese zufällige Erscheinung der Unabhängigkeit des Widerstands bei einer bestimmten Konzentration in einem bestimmten Lösungsmittel für eine bestimmte Temperatur aufgefunden hatte, noch besonders unterstreichen, dass Herr Lussana auf Grund keiner Theorie und nicht zutreffender empirischer Extrapolationen irrtümlicherweise sich berechtigt geglaubt hatte, diese Unabhängigkeit als allgemeine Erscheinung für jede Lösung vorauszusagen.

Kein anderes Ziel, als es auch Herr Lussana mit Veröffentlichung seiner Bemerkung verfolgt hat, erstrebe ich mit meiner Antwort, nämlich, dass jedem zukommt, was ihm gebührt. Von diesem Gedanken geleitet, hätte Herr Lussana durch ein eingehendes Studium der Arbeiten von Herrn E. W. Schmidt und mir im Verein mit den frühern Arbeiten Herrn G. Tammanns zu dem Resultat gebracht werden müssen, dass Herr Schmidt und ich keine Veranlassung hatten, auf seine unbestimmten, einer theoretischen Grundlage entbehrenden und durch die spätere Erfahrung nicht gestützten Extrapolationen näher einzugehen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 319 (1910).

Göttingen, Institut für physik. Chemie, 1911.

Die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels.

Von

Albert Wigand.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 11.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Umkehrbare Lichtreaktionen: In der Klassifikation der photochemischen Reaktionen stehen an erster Stelle jene Vorgänge, die auf dem Wege einer umkehrbaren Reaktion zu einem wahren photochemischen Gleichgewichte führen. Ihre theoretische und praktische Bedeutung stellt sie an diesen Platz, wenn auch ihre Erforschung noch wenig über das Anfangsstadium hinaus gediehen ist, und man ihnen in einer Gesamtdarstellung der Photochemie neben der andern grössern Klasse, den photokatalytischen Reaktionen, nur einen bescheidenen Raum zuweisen würde. Es handelt sich bei der umkehrbaren Lichtreaktion um eine Arbeitsleistung des Lichts entgegen der chemischen Affinität, um eine chemische Aufspeicherung der Strahlungsenergie derart, dass sie zurückgewonnen werden kann; der im Licht entstandene Zustand kehrt nach dem Aufhören der Belichtung unter Abnahme der freien Energie restlos in den Anfangszustand zurück. Die Erforschung der Gesetze dieses fundamentalen Vorgangs ist bisher nur an wenigen Beispielen in Angriff genommen worden, und der wichtigste hierher gehörige Fall, die Kohlensäureassimilation, liegt noch durchaus im Dunkeln; nicht weil man diese Probleme übersehen hätte — die Zahl der Versuche zu ihrer Lösung ist beträchtlich —, sondern wegen der grossen Zahl von Faktoren, die hier verwickelt sind und der Realisierung einfacher und übersichtlicher experimenteller Bedingungen widerstreben.

Die Arbeit von Luther und Weigert[1]) über die Photopolymerisation des Anthracens in verdünnten Lösungen hat einige Grundlinien der umkehrbaren Lichtreaktionen im homogenen System klargelegt. Wie wenig aber diese gründliche quantitative Studie zum vollen Verständnis auch nur dieses speziellen Falles ausreicht, zeigt der Umstand, dass die Versuche zu einer theoretischen Verwertung der experimentellen Resultate mehrere, prinzipiell voneinander verschiedene Wege einschlagen konnten, die einen durchaus subjektiven Charakter tragen.

In den letzten Jahren sind mehrere photochemische Gleichgewichte untersucht worden, im flüssigen und besonders im gasförmigen[2]) Zustande; doch lassen diese Arbeiten die eigentlichen Vorgänge bei der Lichtreaktion noch unaufgeklärt. Verhältnismässig einfach scheinen die Bedingungen für die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels zu sein.

Historisches über die Lichtreaktion des Schwefels: Im Jahre 1870 beobachtete Lallemand[3]), dass eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff durch das Licht getrübt wird; die gelöste Modifikation S_λ scheidet sich infolge der Belichtung als unlöslicher amorpher S_μ aus. Berthelot[4]) wiederholte kurz darauf den Lallemandschen Versuch und teilte eine Beobachtung mit, nach der auch im flüssigen Schwefel durch das Licht unlöslicher Schwefel gebildet werden sollte, was sich jedoch in der vorgeschlagenen Versuchsanordnung nicht bestätigen liess[5]). Nach seinen thermochemischen Messungen und Berechnungen soll das Licht in Schwefellösungen lediglich als auslösender Faktor wirken, ohne Arbeit zu leisten[6]). Auf Veranlassung von Bancroft untersuchte Rankin[7]) in verschiedenen Lösungsmitteln die Bedingungen, unter denen die Ausscheidung des S_μ durch das Licht eintritt. Er fand, dass die zur Fällung nötige Lichtintensität mit abnehmender Konzen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 297; **53**, 385 (1905).

[2]) O_3, NH_3, CO_2 H_2O, SO_3, HCl, Phosgen u. a. m.

[3]) Compt. rend. **70**, 182 (1870).

[4]) Compt. rend. **70**, 941 (1870); Ann. Chim. Phys. [4] **26**, 462 (1872).

[5]) A. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 442 (1909); Ann. d. Physik [4] **29**, 32 (1909).

[6]) Die Bemerkung von M. Roloff [Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, **243** (1898)], dass der monokline Schwefel beim Belichten unter Freiwerden von 25 kal. in die amorphe Form übergehe, beruht, wie bereits K. Schaum [Lieb. Ann. **308**, 21 (1899)] bemerkte, auf einem Irrtum und entbehrt des experimentellen Belegs; sie ist auch in J. M. Eders „Photochemie" (Halle 1906, S. 95) übergegangen. Mit der Energetik der Lichtreaktion des Schwefels beschäftigt sich der letzte Abschnitt dieser Abhandlung auf Grund neuer Versuche.

[7]) Journ. physic. chem. **11**, 1 (1907).

tration und mit wachsender Temperatur zunimmt, und stellte fest, dass der Lichtvorgang im Dunkeln rückgängig wird, indem sich der ausgeschiedene S_μ wieder in S_λ verwandelt und in Lösung geht. Ein Zusatz von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff beschleunigt diese Rückbildung und verhindert die Fällung im Licht. Dass sich der unlösliche Schwefel als instabile Form bei gewöhnlicher Temperatur von selbst in den stabilern löslichen Schwefel verwandelt, ist oft beobachtet worden. Eingehende Versuche über die Wirkung von Ammoniak als beschleunigenden und Schwefeldioxyd als verzögernden Katalysator bei der Einstellung des Gleichgewichts $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ haben Smith[1]) und seine Mitarbeiter ausgeführt.

Es erscheint demnach, was auch Rankin betont, von vornherein als unwahrscheinlich, dass das Licht, wie Berthelot es auffasste, nur als Katalysator beschleunigend auf die auch im Dunkeln in gleicher Richtung verlaufende Reaktion wirkt. Wesentlich begründeter ist die Annahme, dass in dem photochemisch empfindlichen System:

$$S_\lambda \underset{\text{(dunkel)}}{\overset{\text{(Licht)}}{\rightleftarrows}} S_\mu$$

eine umkehrbare Lichtreaktion vorliegt, bei der das Licht das Gleichgewicht zugunsten der instabilern Modifikation verschiebt und gegen die Affinität Arbeit leistet. Ausser durch Bestrahlung bei konstanter Temperatur kann diese chemische Veränderung auch durch Temperaturerhöhung herbeigeführt werden.

Bei niedern Temperaturen, unter den Bedingungen der Versuche mit Schwefellösungen liegt das Dunkelgleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ praktisch ganz auf der Seite der löslichen Form. In der Schwefelschmelze sind jedoch vergleichbare Mengen beider Formen nebeneinander beständig. Das Dunkelgleichgewicht im flüssigen Schwefel wird, wie ich zeigen konnte[2]), durch Belichtung messbar zugunsten des S_μ verschoben und stellt sich nachher im Dunkeln wieder auf den ursprünglichen Wert ein. Damit war der Nachweis für die Umkehrbarkeit dieser Lichtreaktion im homogenen System erbracht.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf das experimentelle Studium der Photochemie des Schwefels und die empirische Interpretation der Versuchsresultate. Auf theoretische Spekulationen über die Natur der chemischen Lichtwirkung im allgemeinen und für den hier behandelten Fall wird einstweilen verzichtet.

[1]) A. Smith, W. B. Holmes, E. S. Hall und C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chemie. **52**, 602 (1905); **54**, 257 (1906); **57**, 685 (1907).

[2]) Loc. cit.

II. Die Dunkelreaktion.

Über das Gleichgewicht und die Kinetik der Reaktion $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ im Dunkeln braucht hier, unter Verweisung auf die eingehende Behandlung dieser Fragen in einigen frühern Arbeiten[1]), nur das Wesentlichste hervorgehoben zu werden.

Die Gleichgewichtsisomerie der löslichen und der unlöslichen Schwefelform im flüssigen (oder amorphen) Zustande ist neben den andern Arten der Isomerie dadurch charakterisiert, dass es einen Temperaturbereich gibt, innerhalb dessen beide Formen nebeneinander beständig sind; sie gehört also in eine Klasse mit den in der organischen Chemie bekannten Fällen der Tautomerie. Die isomere Umwandlung $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ ist umkehrbar und strebt von beiden Seiten einem für jede Temperatur definierten Gleichgewichte der Mengen beider Komponenten zu. Betrachten wir nur das im Gleichgewicht befindliche System, so ist bei den tiefern Temperaturen bis nahe zum Schmelzpunkt die Menge des S_μ verschwindend klein; im Schmelzflusse verschiebt sich das Gleichgewicht mehr und mehr mit zunehmender Temperatur zugunsten des S_μ, der in der hocherhitzten Schmelze überwiegt.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nimmt mit steigender Temperatur zu und gehorcht im homogenen System der van 't Hoffschen Regel für den Temperaturkoeffizienten von Reaktionsgeschwindigkeiten.

Das Studium der Reaktionskinetik zwischen 120 und 140° auf Grund der Versuche von Schaum[2]) ergab, dass sich das Massenwirkungsgesetz anwenden lässt, und dass der Fall als eine unvollständige Reaktion erster Ordnung im homogenen System dargestellt werden kann. Aus dieser Reaktionsordnung folgt, dass der Vorgang monomolekular ist, dass also beide Komponenten die gleiche Molekulargrösse haben. Das stimmt überein mit einer, allerdings nicht ganz sichern, direkten Bestimmung des Molekulargewichts von S_μ zu S_8 durch Smith und Holmes[3]). Für S_λ haben zahlreiche direkte Messungen ebenfalls S_8 ergeben[4]).

Entgegen den frühern Arbeiten verschiedener Autoren, wonach man die unveränderte Molekulargrösse S_8 des gesättigten Dampfes über flüssigem Schwefel anzunehmen hatte, fanden Preuner und Schupp[5])

---

[1]) A. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 273 (1908); **65**, 442 (1909); Ann. d. Physik [4] **29**, 1 (1909).

[2]) Lieb. Ann. **308**, 18 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 569 (1903).

[4]) Vgl. u. a. J. N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 376 (1906).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 129 (1909).

in einer neuen Untersuchung, dass der Schwefeldampf wahrscheinlich schon bei 300° und tiefern Temperaturen teilweise dissociiert ist. Die gemessene Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte des Schwefeldampfes zwischen 300 und 850° lässt sich durch das Massenwirkungsgesetz und die Gleichung der Reaktionsisochore mit der Annahme einer stufenweisen Dissociation $3\,S_8 \rightleftarrows 4\,S_6$ und $S_6 \rightleftarrows 3\,S_2$, hinreichend darstellen; die letztere Stufe kommt nur für die höhern Temperaturen in Betracht. Danach entstehen im Schwefeldampfe bereits bei 300° solche Mengen von S_6, dass man mit Preuner und Schupp geneigt sein kann, den S_6-Dampf als dem flüssigen S_μ zugehörig anzusehen und auch für S_μ die Molekulargrösse S_6 anzunehmen; zumal die Mengen S_μ, die Gal[1]) und Kruyt[2]) bei der Analyse von kondensiertem Schwefeldampf fanden, mit den Mengen S_6 für die betreffenden Temperaturen nach den Dampfisothermen von Preuner und Schupp ziemlich übereinstimmen. Für den Siedepunkt steht allerdings, was nicht beachtet worden ist, diese Auffassung mit der Erfahrung im Widerspruch, da der kondensierte Dampf von siedendem Schwefel bei rascher Kühlung nahezu frei von S_λ ist[3]).

Der Identifizierung von S_μ mit S_6 stehen vor allem die erwähnten kinetischen Messungen und Berechnungen für die Reaktion $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ im flüssigen Schwefel gegenüber, nach denen $S_\mu = S_8$ ist. Ein stichhaltiger Einwand dagegen ist nicht vorgebracht worden. Kruyt[4]) und danach auch Preuner und Schupp[5]) äusserten das Bedenken, dass der Erstarrungspunkt des flüssigen Schwefels nicht nach dem Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung zur Bestimmung der Zusammensetzung der Schwefelschmelze benutzt werden könne, wenn der als Lösungsmittel fungierende S_λ nicht rein ausfriere. Nach meinen zur Klärung dieser Frage angestellten mikroskopischen Beobachtungen[6]) tritt jedoch beim Erstarren eine Entmischung der homogen ineinander gelösten Modifikationen S_λ und S_μ ein; in der erstarrten Schmelze ist die kristallisierte Phase S_λ von der amorphen S_μ getrennt, so dass man unbedenklich aus dem Gefrierpunkt

---

[1]) Compt. rend. **114**, 1183 (1892).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908). Wenn von Kruyt bei der Kondensation zu kleine Mengen S_μ gefunden wurden, so erklärt sich dies, ausser durch die teilweise Umwandlung von S_μ in S_λ bei der Abkühlung auch dadurch, dass in dem mitführenden Luftstrom der S_μ wegen seiner grössern Reaktionsfähigkeit stärker oxydiert wurde als der S_λ.

[3]) Vgl. u. a. G. Quincke, Ann. d. Physik [4] **26**, 665 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 539, 560 (1908); **67**, 337 (1909).

[5]) Loc. cit. S. 150, 167.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 752 (1910).

auf die Zusammensetzung der Schmelze schliessen kann. Die Schaumschen Messungen der zeitlichen Gefrierpunktsänderungen, auf denen meine Berechnungen fussen, haben sich als so gut in sich stimmend erwiesen, dass ein Zweifel an ihrer Genauigkeit, wie ihn Kruyt geäussert hat, erst durch bessere Versuche begründet werden sollte. Wenn die Katalysatoren bei den betreffenden Versuchsreihen nicht variiert werden, braucht man sie wohl auch nicht besonders zu berücksichtigen. Dass man bei der Gefrierpunktsmethode die Zusammensetzung der Schmelze erfährt, ohne erst das Präparat abschrecken zu müssen und dadurch eine erhebliche Unsicherheit hineinzubringen, ist gerade als ein Vorteil anzusehen. Neben der oben erwähnten erfolgreichen Durchrechnung für die Annahme $S_{\lambda 8} \rightleftarrows S_{\mu 8}$ hatte ich aus der Smith-Holmesschen Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung probeweise mit dem Tammannschen Werte der Schmelzwärme die Molekulargrösse von S_μ zu S_6 berechnet. Aber die Annahme $3 S_{\lambda 8} \rightleftarrows 4 S_{\mu 6}$ für die Umwandlung im flüssigen Schwefel steht, auch nach der von Preuner und Schupp an meinen Berechnungen in dankenswerter Weise angebrachten Berichtigung, nicht im Einklang mit den kinetischen Beobachtungen Schaums.

Die Lösung dieses Konfliktes wäre, ohne Verzichtleistung auf meine Begründung von $S_\mu = S_8$, unter Anerkennung der Resultate von Preuner und Schupp, durch folgende Annahme denkbar: Der Dampf von S_{μ_8} ist sehr unbeständig und dissociiert schnell von S_8 zu S_6; schon der flüssige S_μ bekundet ja durch seine stärkere Reaktionsfähigkeit eine geringere Beständigkeit als der S_λ. Umgekehrt entsteht beim Kondensieren von S_6-Dampf durch Association sogleich S_{μ_8} als energiereichste Form des kondensierten Schwefels (nach dem Ostwaldschen Gesetze der Umwandlungsstufen). S_6 mag dem S_{μ_8}, auch abgesehen vom Energieinhalt, konstitutiv näher stehen als dem S_{λ_8}, indem gewisse Molekülgruppen innerhalb des Gesamtmolekülverbandes von S_6 auch im S_{μ_8}-Molekül vorhanden sind, ähnlich wie ich es für die Thiozongruppe S_3 von H. Erdmann[1]) ausgeführt habe[2]). Doch sind solche Hypothesen billig, und nur durch weitere Experimentalarbeiten wird eine Aufklärung zu erwarten sein.

Die kürzlich erschienene Untersuchung von Graham[3]) über das Absorptionsspektrum des Schwefeldampfes kann trotz der interessanten Resultate nicht als Entscheidung der Frage angesehen werden. Ober-

---

[1]) Lieb. Ann. **362**, 133 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 455 (1909).

[3]) Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 311 (1910); Chem. News **102**, 18 (1910).

halb 520° findet Graham zwei charakteristische Bandengruppen, zwischen denen bei Variierung von Temperatur und Druck kein Übergang stattfindet; er schliesst daraus im Widerspruch zu Preuner und Schupp auf die Existenz von nur zwei Molekulargrössen (S_8 und S_2). Unter 520° sind dagegen bei vermindertem Druck Übergänge zwischen den beiden Bandengruppen in den Photogrammen angedeutet, was für die Annahme von Zwischenstufen spräche, über deren Molekulargrösse sich allerdings nichts aussagen lässt.

Bei gewöhnlicher Temperatur, wo das Gleichgewicht ganz auf der Seite von S_λ liegt, wandelt sich der S_μ, mag er durch Unterkühlung der Schmelze, chemische Fällung oder Lichtwirkung in einer Lösung gewonnen sein, sehr langsam, unter Umständen im Laufe von Jahren, ganz in S_λ um. Aus der übersättigten homogenen Phase kristallisiert der entstandene S_λ alsbald aus und nimmt schliesslich als rhombischer Schwefel den stabilsten Zustand an; ist ein Lösungsmittel vorhanden, so wird er von diesem gelöst. In einer kürzlich erschienenen Studie über die Löslichkeit des „unlöslichen" Schwefels[1]) habe ich die Umwandlung des S_μ bei 0 bis 46° in Anwesenheit eines Lösungsmittels und im trockenen Zustande behandelt. Im folgenden wird bei der Besprechung des Lichtgleichgewichtes darauf zurückzukommen sein. Die dort, sowie bei der Prüfung der Analysenmethode zu besprechenden neuen Versuche zeigten, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit des in einem Lösungsmittel suspendierten S_μ, ausser von der Temperatur, auch sehr stark abhängig ist von dem Verteilungsgrad und der Rührungsintensität.

III. Photochemie der Schwefellösungen.

a) Orientierungsversuche.

Zur Untersuchung der Wirkung des Lichtes auf Schwefellösungen wurde zunächst eine Anzahl qualitativer Versuche angestellt, um die günstigsten Versuchsbedingungen auszuprobieren. Die erwähnte Arbeit von Rankin enthält bereits einige wesentliche Punkte, die für quantitative Versuche zu beobachten sind, indem sie die Bedingungen behandelt, unter denen eine erste Trübung der Lösung im Lichte überhaupt eintritt; diese Beobachtungen wurden bestätigt und weiter ausgedehnt.

Für gesättigte Lösungen von rhombischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform konnte in Glas-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 235 (1910).

gefässen bei Belichtung an der Sonne, sowie mit elektrischen Bogenlampen und Heraeusschen Quarzglas-Quecksilberlampen die Bildung unlöslichen Schwefels von schwacher Opaleszenz beginnend bis zur Flockenbildung beobachtet werden. Bei stärkerer Lichtwirkung setzte sich der ausgeschiedene S_μ nach einiger Zeit auch teilweise als Überzug an der Gefässwand fest. Im Dunkeln verschwand das feiner verteilte Lichtprodukt schon in ein paar Tagen wieder; die Rückverwandlung grösserer verdichteter Mengen (Flocken und Beschlag an der Glaswand) dauerte länger. Durch Erwärmung liess sich die Klärung der getrübten Lösung wesentlich beschleunigen; jedoch wurden die Flocken und der Wandbeschlag selbst von siedendem Schwefelkohlenstoff nicht schnell verwandelt und gelöst. Auch die Selbsterwärmung bei der Belichtung mit einer Bogenlampe machte die anfängliche Trübung bald wieder rückgängig. In siedender Tetrachlorkohlenstofflösung zeigte sich gar keine Lichtwirkung.

In einem Quarzfläschchen war anfangs dem äussern Ansehen nach kein Unterschied in der Lichtwirkung beim Vergleich mit einem daneben befindlichen Glasgefässe zu bemerken; jedoch liess sich die schnelle Rückverwandlung noch während der Belichtung infolge der Selbsterwärmung im Quarzgefässe nicht beobachten. Es scheint hier also doch eine stärkere Lichtwirkung vorzuliegen. Die Absorption erstreckt sich, wie später gezeigt werden wird, weit über die Grenze der Glasabsorption hinaus ins Ultraviolett. Das Lichtprodukt wird sich vor Erreichung der höhern Temperatur in der Lösung bereits so anreichern und infolgedessen verdichten, dass die Rückbildung bei der Erwärmung nicht so schnell stattfindet wie in Glasgefässen, wo sich unter sonst gleichen Bedingungen weniger S_μ gebildet hat und daher noch feiner verteilt ist. Da jedoch die grössere Wirkung bei einem Quarzgefässe noch nicht sicher erwiesen ist, und die vom Glase durchgelassenen Strahlen einen Effekt von genügender Grösse ergeben, wurde von der Verwendung von Quarzgefässen abgesehen.

Für quantitative Versuche mit Schwefellösungen sind Schwefelkohlenstoff (Siedep. 46°) und Chloroform (Siedep. 61°) als Lösungsmittel weniger geeignet als Tetrachlorkohlenstoff (Siedep. 76°) und Benzol (Siedep. 80°), da ihre grössere Flüchtigkeit die Genauigkeit stark beeinträchtigt. Für photochemische Untersuchungen muss das Lösungsmittel ausserdem hinreichend lichtbeständig sein, damit die Verhältnisse nicht unnötig kompliziert werden; Schwefelkohlenstoff genügt jedenfalls, was aus einigen Beobachtungen hervorging, dieser Forderung nicht; ebenso wenig Chloroform. Die Oxydation von Benzol zu Phenol

bei Sauerstoffzutritt im Lichte ist sehr gering und spielte unter den vorliegenden Versuchsbedingungen keine erhebliche Rolle, wie der Vergleich der Resultate mit denen bei Anwendung des sehr lichtbeständigen Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff zeigte. Man muss bei diesen beiden Flüssigkeiten allerdings die geringere Löslichkeit des Schwefels mit in Kauf nehmen; die gesättigte Lösung enthält in 100 ccm bei Zimmertemperatur für Benzol 1·5 g, für Tetrachlorkohlenstoff 1·1 g rhombischen Schwefel.

Wird gesättigte Lösung in Anwesenheit von gepulvertem rhombischem Schwefel als Bodenkörper in einem Reagensrohr belichtet, während man zur Kühlung durch einen Glasmantel Wasser passieren lässt und im Reaktionsgefäss gut rührt, so beobachtet man wieder die Trübung und Flockenbildung, und die Schwefelkristalle verschwinden allmählich. Gibt man nachher überschüssiges Lösungsmittel zu, so zeigt es sich, dass, bis auf spurenweise S_μ-Flöckchen und eine geringe unveränderliche Trübung, alles gelöst wird. So konnte bei zweistündiger Belichtung mit einer Wechselstrombogenlampe in 10 ccm gesättigter Tetrachlorkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur 1 g kristallisierter Schwefel vollständig in die Flockenform verwandelt werden. Auch in siedender Tetrachlorkohlenstofflösung mit kristallisiertem Schwefel als Bodenkörper wurde diese Umwandlung der Kristalle in voluminöse lösliche Flocken beobachtet, ohne dass sich hier Spuren von S_μ zeigten. Man kann sich dieses Verhalten so erklären, dass die ersten im Lichte gebildeten, fein verteilten Mengen von S_μ, wenn sie mit Schwefelkristallen in Berührung kommen, sehr schnell zurückverwandelt werden. Da die Lösung durch Ergänzung aus dem Bodenkörper dauernd gesättigt bleibt, können sich diese zurückgebildeten löslichen Schwefelteilchen halten und auf Kosten des Bodenkörpers unbegrenzt vermehren, unter Bewahrung des Flockenhabitus. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Beobachtung von Smith und Holmes[1]), dass sich in einer Mischung von S_μ mit kristallisiertem Schwefel um so mehr S_μ umwandelt, je grösser die relative Menge des beigemischten kristallisierten Schwefels ist.

b) Quantitative Versuche.

1. Beschaffenheit des Lichtproduktes (kolloidaler unlöslicher Schwefel).

Das erste, was man äusserlich von der Wirkung des Lichtes (etwa einer Quecksilberlampe) auf eine Schwefellösung bemerkt, ist eine schon

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 474 (1903).

nach einigen Sekunden auftretende, zarte, bläulichweisse Opaleszenz, die bereits nach wenigen Minuten in eine starke, anscheinend nicht weiter zunehmende, weisse Trübung übergeht. Das Fortschreiten der Reaktion lässt sich jedoch, besonders wenn gerührt wird, bei gleichbleibender Trübung an der zunehmenden Bildung von S_μ-Flocken erkennen, die bisweilen bereits fünf Minuten nach Beginn der Belichtung beobachtet werden kann. Von einem Papierfilter werden nur die Flocken festgehalten, während die trübe Flüssigkeit unverändert durchläuft.

Der in Schwefellösungen unter der Wirkung des Lichtes gebildete unlösliche Schwefel ist ein Kolloid, das bei höherer Konzentration der kolloidalen Lösung geflockt ausfällt (koaguliert) und anderseits im allerersten Stadium der Lichtwirkung, wenn die Konzentration noch gering ist, so fein verteilt sein kann (vielleicht bei äusserster Verdünnung mit stetigem Übergang zu einer homogenen wahren Lösung), dass man mit dem unbewaffneten Auge keine Andeutung für die Anwesenheit einer dispersen Phase wahrzunehmen vermag. Im Zusammenhange mit der Konzentration des S_μ kann sich seine Teilchengrösse innerhalb sehr weiter Grenzen ändern.

Diese schon durch das makroskopische Verhalten nahe gelegte Auffassung wurde durch die Betrachtung im Ultramikroskop als richtig erwiesen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Versuch 1: Das Ultramikroskop wurde zunächst mit reinem Tetrachlorkohlenstoff eingestellt. Das Bild war, ähnlich wie bei reinem Alkohol, ein schwacher Lichtkegel mit ganz vereinzelt durchwandernden Teilchen (jedenfalls ultramikroskopisch feiner Staub), die zum Teil die Brownsche Bewegung zeigten und auch bei den folgenden Versuchen mitunter auftraten.

Versuch 2: Eine unbelichtete, nicht ganz gesättigte Lösung von kristallisiertem Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff ergab anfangs genau dasselbe Bild wie das reine Lösungsmittel. Nach einigen Sekunden machte sich bereits die photochemische Wirkung des zur Beleuchtung dienenden Bogenlichtes bemerkbar, indem der Lichtkegel allmählich heller und heller und schliesslich stark weiss leuchtend wurde. Nach einigen Minuten war zu erkennen, dass der helle Lichtkegel aus zahlreichen, dicht aneinander liegenden, weissen Pünktchen bestand, die den Eindruck einer Granulation erweckten. Ausser einer langsamen Strömung der gesamten Flüssigkeit war eine Sonderbewegung bei der Kleinheit und Unschärfe der Pünktchen nicht zu bemerken. Schliesslich traten auch zahlreiche grössere, stärker leuchtende Teilchen deutlich aus dem hellen Grunde hervor.

Versuch 3: Wurde dieselbe Lösung vor der ultramikroskopischen Untersuchung kurz belichtet bis zur schwachen, bläulichweissen Opaleszenz, so hatte der Lichtkegel dasselbe Aussehen wie am Schlusse des vorigen Versuches; die leuchtenden Teilchen waren zahlreicher und grösser und zeigten zum Teil die Brownsche Bewegung.

Versuch 4: Eine weitere Steigerung der Gesamthelligkeit des Lichtkegels, sowie der Anzahl und Grösse der leuchtenden Teilchen mit Brownscher Bewegung wurde beobachtet, wenn die Lösung zuvor bis zur starken weissen Trübung belichtet worden war.

Versuch 5: Beschaffenheit einer Schwefelkohlenstoff-Schwefellösung, die in Berührung mit gefälltem S_μ etwas davon aufgenommen hatte, was sich nachher beim Eintrocknen zeigte. Ein früherer Versuch[1]) hatte ergeben, dass in einer solchen Lösung, die nur sehr wenig S_μ enthielt und äusserlich klar erschien, der Lichtkegel des Ultramikroskops gleich bei Beginn der Beleuchtung intensiver war als in reinem Schwefelkohlenstoff; ein Beweiss dafür, dass koagulierter S_μ, wie andere sich ähnlich verhaltende Substanzen, als Kolloid in Lösung zu gehen vermag. Für eine ebensolche, filtrierte, vollkommen klare Lösung, die unter den Versuchsbedingungen der nachstehend beschriebenen Analysenmethode entstanden war und grössere S_μ-Mengen enthielt als bei dem eben erwähnten Versuche, waren im Ultramikroskop bei nicht sonderlich hellem Lichtkegel zahlreiche grosse leuchtende Teilchen zu sehen, zum Teil mit Brownscher Bewegung, während reiner Schwefelkohlenstoff bis auf den schwachen Lichtkegel optisch leer war. Durch diese Versuche ist es erwiesen, dass auch solche S_μ-Lösungen, die dem blossen Auge klar erscheinen, kolloide Natur haben, und zwar bis herab zu einer Konzentration von 0·8 mg S_μ in 100 ccm Schwefelkohlenstoff. Dass homogene wahre Lösungen mit messbar grosser Konzentration von S_μ existieren können, ist hiernach sehr wenig wahrscheinlich.

2. Analysenmethode.

Zur Bestimmung der Konzentration der unbelichteten Lösung wurden mit einer auch zur Entnahme des Quantums bei den Lichtversuchen benutzten, geprüften Pipette 25 ccm der Vorratsflasche entnommen und in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen über der Flamme bis auf etwa 1 ccm eingeengt. Ein Liebigscher Kühler kondensierte den Dampf des

[1]) A. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 241 (1910). Wie dort in der Fussnote mitgeteilt ist, wurde auch die photochemische Bildung von kolloidem S_μ bereits damals von mir im Ultramikroskop verfolgt. Neuerdings hat J. Ammann [Zeitchr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **8**, 197 (1911); Chem. Zentralbl. **1911**, I, 1676] ähnliche Beobachtungen angestellt.

Lösungsmittels in eine Vorlage. Dicht über dem Kölbchen sammelte sich infolge einer Verengerung des Verbindungsrohres etwas Flüssigkeit an, durch die der entweichende Dampf in Blasen hindurchtreten musste, so dass etwa mitgenommene Spuren von Schwefeldampf abgegeben werden konnten. Die eingeengte Lösung wurde dann zusammen mit der aus dem Verbindungsrohr zurückgelaufenen Flüssigkeit in dem horizontal liegenden offenen Kölbchen bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Wenn darauf geachtet wird, dass sich der Schwefel nicht in grössern Kristallen oder als kompakte Masse ausscheidet, sondern in feinen Kriställchen, was durch Schütteln im Moment des Erstarrens der unterkühlten Lösung leicht zu erreichen ist, so werden die Einschlüsse von Mutterlauge verschwindend klein. Es konnte wiederholt für die benutzten Lösungsmittel (auch für Schwefelkohlenstoff) festgestellt werden, dass die Gewichtsdifferenzen, wenn man dieselbe Schwefelmenge mehrmals löst und wieder kristallisieren lässt, kleiner als die Wägefehler (0,1 mg) sind, d. h. $<$ 0,5 pro Mille für eine durchschnittliche Schwefelmenge von 0·2 g. Für zwei kurz nacheinander ausgeführte Analysen derselben Lösung differierten die Schwefelmengen höchstens um 1·5 mg, so dass bei Verwendung des Mittels aus mehrern Bestimmungen der Fehler der Lösungskonzentration $<$ 3 pro Mille ist; meist waren die Differenzen jedoch kleiner.

Zum quantitativen Studium der Lichtreaktion sind indirekte, physikalische Methoden, etwa die photometrische Messung der Lichtabsorption, wegen der veränderlichen Teilchengrösse des Lichtproduktes nicht anwendbar. Daher war der gelöste Schwefel von dem kolloiden zu trennen, und zwar nach einer schnell ausführbaren Methode, um die störende Rückverwandlung des S_μ auf ein Minimum zu reduzieren. Da ein gewöhnliches Filter unwirksam ist, erwies sich diese Aufgabe als recht schwierig, wurde aber schliesslich nach vielen Versuchen mit Hilfe eines Fraktionierungsverfahrens bewältigt.

Eine chemische Reaktion zur quantitativen Trennung der beiden Modifikationen existiert meines Wissens nicht. Es gelingt auch nicht, durch eine einmalige, schnell ausführbare Operation den kolloiden S_μ so zu koagulieren, dass er beim nachfolgenden Aufnehmen des löslichen Schwefels mit einem Lösungsmittel nicht teilweise wieder kolloid mitgenommen wird. Um diese mit der S_λ-Lösung weggehende Menge S_μ wenigstens auf einen kleinen, als Korrektion anzusetzenden Bruchteil der Gesamtmenge zu bringen, wurden die verschiedensten Methoden zur Ausfällung probiert.

Die Beobachtung, dass kolloider S_μ sich mit der Zeit an der Wand des Reaktionsgefässes absetzt, legte es nahe, diese Glasadsorption zur Koagulierung zu benutzen. Die Versuche mit Glaswolle und gesponnenen Fäden verschiedener Glassorten ergaben, dass die Klärung der belichteten Lösung mit gewöhnlichem Thüringer Glas noch am schnellsten stattfand, immerhin aber tagelang dauerte und daher nicht verwendbar war. Ebenso gelang die Koagulierung durch Adsorption an Filtrierpapier, dauerte aber auch zu lange.

Die Trennung durch Dialyse ist gleichfalls ausgeschlossen, da dieser Vorgang mindestens einige Tage in Anspruch nehmen würde. Auch fehlt es an einer geeigneten Membran, die für das organische Lösungsmittel durchlässig ist, ohne dabei brüchig zu werden; Pergamentpapier und Gummi erwiesen sich als unbrauchbar.

Durch Ausschütteln der trüben Lösung mit einer nicht mischbaren Flüssigkeit (Wasser) und durch Ausfrierenlassen konnte keine genügende Klärung erreicht werden.

Die S_μ-Teilchen sind in der kolloiden Lösung negativ geladen. Es gelang daher, mittels elektrischer Kataphorese eine Klärung der Flüssigkeit und eine Abscheidung des S_μ als flockiger Überzug auf der Anode herbeizuführen; die Kathode blieb blank. In einem Reagensrohre mit Platindrahtelektroden dauerte der Klärungsprozess einer starken weissen Trübung bei 100 Volt angelegter Spannung drei Stunden. Da man mit dem nachstehend beschriebenen Eintrocknungsverfahren schneller zum Ziele kommt, wurde die Kataphorese zur Analyse nicht benutzt. Jedoch befand sich bei einer Versuchsreihe die Lösung während der Belichtung unter einer Spannung von 220 Volt, wodurch der Flockungsvorgang und damit auch die Lichtwirkung charakteristische Änderungen erfuhren.

Durch Verdunstung des Lösungsmittels konnte endlich der eingetrocknete Lösungsrückstand in einer Form erhalten werden, so dass beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff eine klare Lösung entstand, die nur den kleinern Teil des S_μ unsichtbar als Kolloid und den löslichen Schwefel vollständig in Lösung enthielt. Wurde diese Schwefelkohlenstofflösung eingetrocknet und der Rückstand nochmals mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so ging nur sehr wenig S_μ kolloid in Lösung, was sich bei einem dritten Eintrocknen und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff herausstellte. Man braucht also diese fraktionierte Fällung nicht weiter fortzusetzen und erfährt durch dreimaliges Eintrocknen und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff die Zusammensetzung der Lösung mit hinreichender Genauigkeit.

Die einzelnen Operationen dieses Verfahrens liessen sich so beschleunigen, dass, wie besondere Versuche zeigten, die Rückverwandlung des S_μ während der Analyse keine störende Grösse erreichte. Zu diesem Zwecke war nach frühern Erfahrungen besonders darauf zu achten, dass die Zeit der Berührung des S_μ mit der Flüssigkeit möglichst abgekürzt wurde, während bei trockener Aufbewahrung selbst mehrere Tage keinen merklichen Fehler verursachen.

Die Eintrocknung der belichteten Lösung zusammen mit dem zum Abspülen des herausgenommenen Rührers hinzugekommenen Lösungsmittel geschah im Reaktionsgefäss selbst durch Vakuumdestillation an der Wasserstrahlpumpe in einem Wasserbad von 32° für Tetrachlorkohlenstoff oder 35° für Benzol. Die Flüssigkeit wallte dabei anfangs leicht auf und war bei einem Versuchsquantum von 25 ccm nach 30 bis 40 Minuten eingetrocknet. Der Rückstand wurde sodann mit kaltem Schwefelkohlenstoff versetzt und die entstandene klare Lösung samt Waschflüssigkeit quantitativ durch ein Filter in ein gewogenes Kölbchen gegossen, was einige Minuten in Anspruch nahm; der grössere Teil des S_μ blieb, soweit er nicht schon vorher am Rührer gehaftet hatte, als fester Überzug am Boden des Gefässes oder als Flocken auf dem Filter zurück. Die Eintrocknung der Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur im offenen liegenden Kölbchen war meist nach 10 Stunden beendet; eine geringe Gewichtsabnahme bis zur Konstanz erstreckte sich dann noch über einige Stunden. Bei der zweiten Schwefelkohlenstoffbehandlung, die wie die nachfolgende Trocknung genau so ausgeführt wurde, blieben ein paar S_μ-Flocken zurück. Das konstante Endgewicht ergab, nach Abzug der für sich gewogenen, sehr kleinen S_μ-Flocke von der dritten Schwefelkohlenstoffbehandlung, die bei der Belichtung unverändert gebliebene Menge des gelösten Schwefels.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass während der Ausführung der Analyse eine teilweise Rückbildung des Lichtproduktes eintrat, wurde in besondern Versuchen die Aufbewahrungszeit der kolloiden Lösung vor der ersten Eintrocknung variiert, sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 32° (Temperatur der Vakuumdestillation).

Versuch 1: Von einer bis zur intensiven Trübung belichteten Tetrachlorkohlenstofflösung wurde ein erstes Quantum (*a*) von 25 ccm sofort und ein zweites (*b*) nach 9 Stunden mit Vakuumdestillation eingetrocknet. Die Wägungen ergaben für den trockenen Rückstand:

	a	*b*
nach der ersten CS_2-Behandlung	0·1534	0·1532
nach der zweiten CS_2-Behandlung	0·1505	0·1507

Der S_μ-Rest nach der dritten CS_2-Behandlung war in beiden Fällen $< 0{\cdot}1$ mg.

Versuch 2: Von einer bis zur Flockenbildung belichteten Tetrachlorkohlenstofflösung wurden drei Portionen von je 25 ccm flockenfrei abpipettiert, das erste Quantum (*a*) sofort eingetrocknet und das zweite (*b*) und dritte (*c*) aufbewahrt mit Zusatz von je 10 mg reinen S_μ-Flocken, die bei frühern Versuchen durch Lichtwirkung gewonnen waren; eine analoge Menge von geflocktem S_μ ist unter den Bedingungen der Lichtversuche bei der ersten Eintrocknung vorhanden, da ein grosser Teil des ausgeschiedenen S_μ am Glasrührer haftet und sofort nach Beendigung der Belichtung aus dem System entfernt wird. Die Dauer bis zur ersten Schwefelkohlenstoffbehandlung, die der Vakuumeintrocknung sofort folgte, war bei *a* 47 Minuten, bei *b* das 13fache und bei *c* das 26fache.

	a	*b*	*c*
Rückstand nach der 1. CS_2-Behandlung	0·1993	0·2002	0·2048
„ „ „ 2. „ „	0·1957	0·1966	0·2013
S_μ-Rest „ „ 3. „ „	0·0005	0·0004	0·0005

Versuch 3: Um den Einfluss eines längern Verweilens bei der Temperatur der Vakuumdestillation zu untersuchen, wurde ein erstes Quantum (*a*) von 25 ccm einer durch Belichtung stark getrübten Tetrachlorkohlenstofflösung wie gewöhnlich in 40 Minuten bei 32° eingetrocknet, während ein zweites Quantum (*b*) bis zur beendeten Eintrocknung dreimal solange auf 32° erwärmt war. In beiden Fällen wurden, wie beim vorigen Versuche, S_μ-Flocken zugesetzt, und zwar, um die eventuell umgewandelte Menge zu steigern, je 20 mg, also wesentlich mehr, als sonst bei den Versuchen vorhanden war.

	a	*b*
Rückstand nach der 1. CS_2-Behandlung	0·2210	0·2248
„ „ „ 2. „ „	0·2178	0·2218
S_μ-Rest „ „ 3. „ „	0·0008	0·0008

Beim ersten Versuche ist keine Rückverwandlung eingetreten. Dagegen zeigen die Versuche 2c und 3b, bei denen eine grössere Menge S_μ anwesend war, eine unzweifelhafte Vermehrung des löslichen Schwefels bei längerer Beobachtungszeit. Die gefundene Zunahme ist jedoch so gering, dass sie für die Zeit- und Mengenverhältnisse beim Analysenverfahren vernachlässigt werden kann, da die bei den Lichtversuchen gemessenen Mengen von 0·012 bis 0·044 g S_μ nur auf einige Prozente genau sind. Um der Rückverwandlung dennoch Rechnung zu tragen,

könnte man eventuell sämtliche Versuchsresultate für S_μ schätzungsweise um 1 bis 2% erhöhen, was jedoch nicht ausgeführt worden ist.

Aus der guten Übereinstimmung der Parallelversuche untereinander von einer Schwefelkohlenstoffbehandlung zur andern geht ferner hervor, dass das wiederholte Eintrocknen, Lösen und Umfüllen mit Filtrieren ohne merkliche Verluste ausgeführt werden kann. Leider sind für die Lichtversuche die bei den einzelnen Fraktionen zurückbleibenden S_μ-Mengen von Versuch zu Versuch sehr verschieden und zeigen keine einfache Beziehung zueinander, die es gestattete, etwa nach der ersten Schwefelkohlenstoffbehandlung das Ergebnis der folgenden zu berechnen, so dass das ganze Verfahren für jeden Versuch gesondert durchgeführt werden musste. Im Mittel war der nach der ersten Schwefelkohlenstoffbehandlung gefundene Teil etwa $^2/_3$ von der Gesamtmenge des Lichtproduktes.

3. Lichtquelle (Quarzglas-Quecksilberlampe).

Unter den zurzeit existierenden Lichtquellen von grösserer Intensität im kurzwelligen Teile des Spektrums ist jedenfalls die Heraeussche Quarzglas-Quecksilberlampe mit ihrer konstanten Lichtstärke zu quantitativen photochemischen Versuchen am besten geeignet. Es war eine solche neuester Konstruktion in Gebrauch, und zwar besonders wegen ihrer Lichtkonstanz, da auf die vollständige Ausnutzung im Ultraviolett mit Anwendung von Glasgefässen verzichtet werden konnte. Das Leuchtrohr von 8 cm Länge und 1·5 cm Durchmesser lag horizontal. Die Lampe war mit dem Lichtthermostaten zum Schutze gegen Zugluft in einem Holzkasten untergebracht, dessen eine Seite offen und zum Teil mit einer Glasscheibe abgedeckt war. Nach 30 bis 40 Minuten Einbrenndauer wurden die kleinen Änderungen der Akkumulatorenspannung von 100 Volt mit einem Vorschaltwiderstand von 14 Ohm so reguliert, dass die Lampe konstant mit 169 Watt brannte. Die Ablesung der Stromstärke und der Spannung an der Lampe geschah mit Siemensschen Präzisions-Ampere- und Voltmetern durchschnittlich alle 10 Minuten, bei den kürzern Belichtungsdauern auch öfter. Die Stromstärke lag zwischen 3·215 und 3·475 Ampere, die Spannung zwischen 48·55 und 52·70 Volt. Die Abweichungen der abgelesenen Werte vom Mittelwert des einzelnen Versuches gingen mitunter bis zu $\pm$ 0·09 Ampere und $\pm$ 1·8 Volt. Die Schwankungen um den Mittelwert der Wattzahl bei den Ablesungen waren jedoch $<$ 0·5%; die Mittelwerte für die einzelnen Versuche lagen zwischen 168·7 und 169·4 Watt, differierten also höchstens um 0·4%.

Wie die Lichtstärke der Lampe mit der Wattmenge zusammenhängt, lässt sich bereits aus einer Arbeit von Ladenburg[1]) ersehen, der für die Gesamtenergie wie für die Energie der einzelnen Spektrallinien angenäherte Proportionalität mit dem Wattverbrauch fand. Genauere Messungen haben dann Küch und Retschinsky[2]) ausgeführt mit dem gleichen Resultate für die sichtbare wie die ultraviolette Strahlung; die sichtbare nimmt jedoch mit der Wattmenge etwas beschleunigt zu, so dass bei den hier in Frage kommenden Stromverhältnissen einer Zunahme der Wattmenge um 0·4% ein Zuwachs der Strahlungsintensität von 0·5% entspricht.

Ausserdem nimmt nach Küch und Retschinsky die sichtbare Lichtstärke für gleiche Wattbelastung etwa proportional der Spannung zu. Durch diesen Zusammenhang ist bei Regulierung auf konstante Wattzahl die Genauigkeitsgrenze für die erreichbare Lichtkonstanz gegeben, so dass in den vorliegenden Versuchen mit Schwankungen der Strahlungsintensität von mehrern Prozenten zu rechnen ist.

Man wird vielleicht die Schwankungen noch etwas verkleinern können durch häufigeres Ablesen und Regulieren auf dieselbe Wattzahl, bei Verwendung einer Akkumulatorenbatterie von möglichst grosser Kapazität. Wichtiger noch wäre es, die Abkühlung der Lampe und damit die Stromstärke durch geeignete Schutzvorrichtungen gleichmässiger zu halten, als es hier geschehen konnte, wodurch dann auch die Spannungsschwankungen vermindert würden.

Schliesslich ist noch zu erwägen, ob bei grosser Brenndauer der Lampe eine genügende Lichtkonstanz über längere Versuchsreihen mit Expositionsdauern von vielen Stunden gewährleistet ist. Um dies zu prüfen, wurde mehrmals zum Schlusse einer Beobachtungsreihe der Anfangsversuch dieser Reihe identisch wiederholt, so dass sich eine Änderung der Lichtstärke an der veränderten Grösse des photochemischen Effektes hätte zeigen müssen. Eine sichere Andeutung dafür hat sich aber nicht ergeben (vgl. Tabelle 1, Nr. 4 und 5, 8 und 9; Tabelle 4, Nr. 43 und 44).

4. Thermostat (Fig. 1).

Das Reaktionsgefäss (A), ein Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt, war durch einen Gummistopfen mit einer engen eisernen Führungshülse für den Rührer verschlossen. Die Belichtung erfolgte von unten durch den flachen, 0·5 mm dicken Boden, so dass bei dem ge-

---

[1]) Physikal. Zeitschr. **5**, 525 (1904).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **20**, 563 (1906).

wöhnlichen Versuchsquantum von 25 ccm die bestrahlte Fläche (28 ccm) gegen die Dicke der Schicht (0·9 cm) verhältnismässig gross, war.

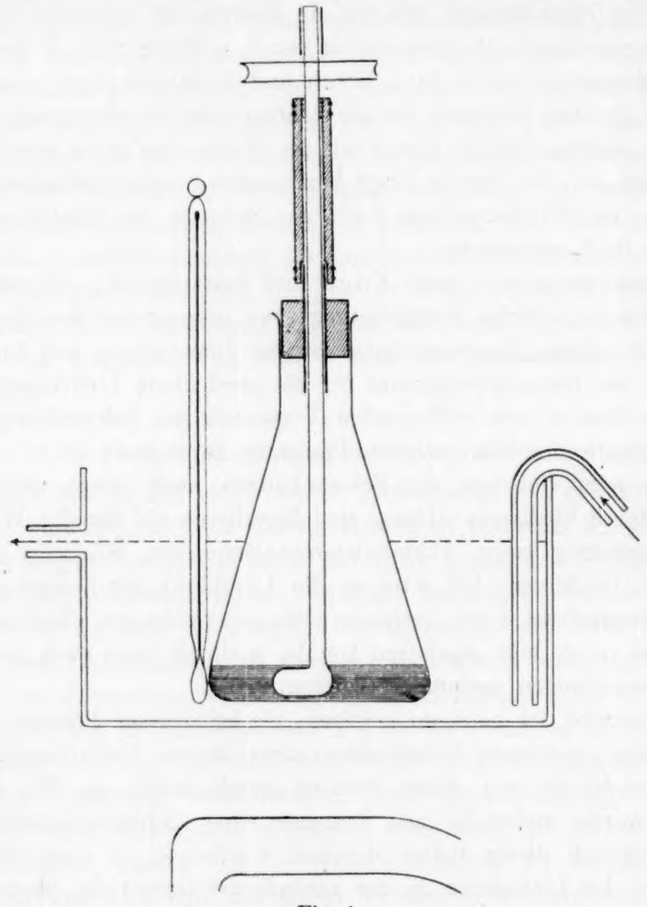


Fig. 1.

Der Flügel eines ganz aus Glas bestehenden **Rührers** lief unmittelbar über dem Boden der Zelle und sorgte mit einer halben Umdrehung und zweimaligem Hin- und Hergehen in der Sekunde für eine kräftige Durchmischung, so dass die durch die Belichtung in den verschiedenen Schichten entstandenen Konzentrations- und Trübungsunterschiede momentan ausgeglichen wurden. Oberhalb des Verschlussstopfens der Zelle war ein leicht bewegliches Stück Gummischlauch am Rührer und der Führungshülse befestigt und so der Versuchsraum zur Vermeidung von Verdunstungsfehlern nach aussen abgeschlossen. Der Betrieb des Rührers (Fig. 2) geschah durch eine kleine Wasserturbine;

ein Holzrad mit exzentrischem Zapfen und zwei Messingfedern besorgten die Übertragung auf die hin- und hergehende Bewegung.

Um eine konstante Temperatur einhalten zu können, hing die Reaktionszelle in einer offenen Glasschale mit flachem, 1·5 mm dickem Boden, durch die (eventuell vorgewärmtes oder gekühltes) Leitungswasser gleichmässig hindurchfloss. Dicht darunter befand sich das horizontal gestellte Leuchtrohr der Quecksilberlampe. Die Abstände waren: von der Lampe zur Schale 25 mm, vom Boden der Schale zur Zelle 5 mm; eine Variierung des Lichtweges von 32 mm bis zum Eintritt in die Lösung fand nicht statt. Luftbläschen, die sich aus dem Wasser abschieden, konnten mit einem Draht entfernt werden. Die Wassertemperatur wurde alle 5 bis 10 Minuten an einem Quecksilberthermometer auf 0·1° genau abgelesen

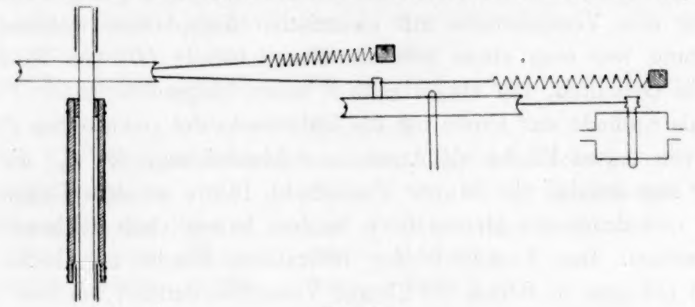


Fig. 2.

und durch Variierung des Zuflusses auf Konstanz reguliert. Sie schwankte bei den meisten Versuchen (16°) um mehrere Zehntelgrade; bei 6, 26 und 35° liessen sich Schwankungen von einigen Graden nicht vermeiden.

Diese Versuchsanordnung erwies sich vor verschiedenen andern, die probiert wurden, als am günstigsten. Die Anordnung des Reaktionsgefässes nach Szillàrd[1]) war unbrauchbar. Dieser schlägt eine Zelle von ähnlicher Form vor, jedoch umgekehrt montiert, mit der ebenen, bestrahlten Fläche nach oben, damit das ausgeschiedene Lichtprodukt, durch einen Luftraum von der Bestrahlungsfläche getrennt, dieselbe nicht als Beschlag trüben kann. Gerade die zu vermeidende Trübung der Glasfläche trat jedoch bei dieser Anordnung ein, wenn etwas von der Lösung mit ihr in Berührung gewesen war und dann durch Verdunstung einen feinen Überzug von kristallisiertem Schwefel zurückliess, was sich beim Einfüllen und Rühren nicht vermeiden liess. Auch konnte kein einwandfreier Verschluss der Zelle nach unten gefunden werden, da ungeschmierte Glasschliffe und auch Quecksilberverschlüsse nicht dicht hielten, und Gummistopfen durch ihre beträchtliche Absorption des Lösungsmittels die Konzentration wesentlich änderten.

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 5, 203 (1907).

wöhnlichen Versuchsquantum von 25 ccm die bestrahlte Fläche (28 ccm) gegen die Dicke der Schicht (0·9 cm) verhältnismässig gross, war.

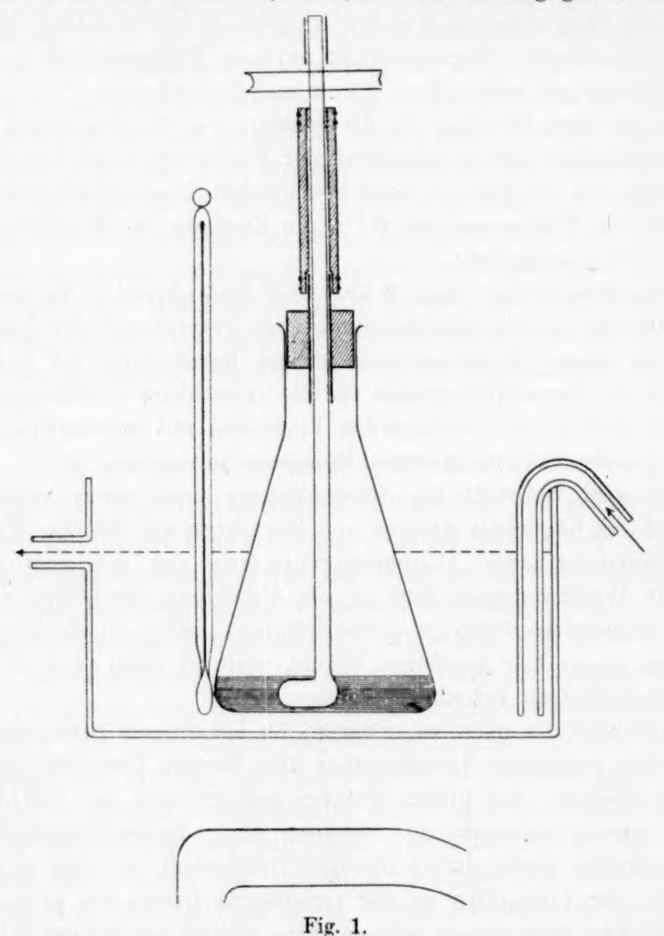


Fig. 1.

Der Flügel eines ganz aus Glas bestehenden **Rührers** lief unmittelbar über dem Boden der Zelle und sorgte mit einer halben Umdrehung und zweimaligem Hin- und Hergehen in der Sekunde für eine kräftige Durchmischung, so dass die durch die Belichtung in den verschiedenen Schichten entstandenen Konzentrations- und Trübungsunterschiede momentan ausgeglichen wurden. Oberhalb des Verschlussstopfens der Zelle war ein leicht bewegliches Stück Gummischlauch am Rührer und der Führungshülse befestigt und so der Versuchsraum zur Vermeidung von Verdunstungsfehlern nach aussen abgeschlossen. Der Betrieb des Rührers (Fig. 2) geschah durch eine kleine Wasserturbine;

ein Holzrad mit exzentrischem Zapfen und zwei Messingfedern besorgten die Übertragung auf die hin- und hergehende Bewegung.

Um eine konstante Temperatur einhalten zu können, hing die Reaktionszelle in einer offenen Glasschale mit flachem, 1·5 mm dickem Boden, durch die (eventuell vorgewärmtes oder gekühltes) Leitungswasser gleichmässig hindurchfloss. Dicht darunter befand sich das horizontal gestellte Leuchtrohr der Quecksilberlampe. Die Abstände waren: von der Lampe zur Schale 25 mm, vom Boden der Schale zur Zelle 5 mm; eine Variierung des Lichtweges von 32 mm bis zum Eintritt in die Lösung fand nicht statt. Luftbläschen, die sich aus dem Wasser abschieden, konnten mit einem Draht entfernt werden. Die Wassertemperatur wurde alle 5 bis 10 Minuten an einem Quecksilberthermometer auf 0·1° genau abgelesen

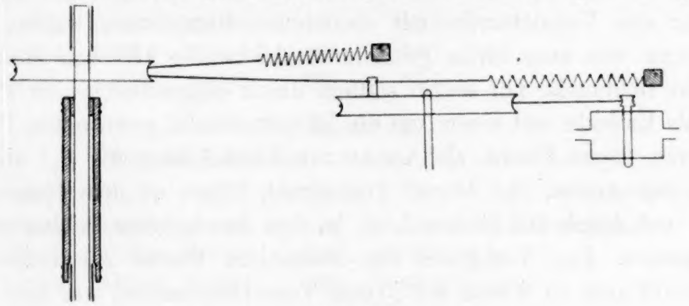


Fig. 2.

und durch Variierung des Zuflusses auf Konstanz reguliert. Sie schwankte bei den meisten Versuchen (16°) um mehrere Zehntelgrade; bei 6, 26 und 35° liessen sich Schwankungen von einigen Graden nicht vermeiden.

Diese Versuchsanordnung erwies sich vor verschiedenen andern, die probiert wurden, als am günstigsten. Die Anordnung des Reaktionsgefässes nach Szillård[1]) war unbrauchbar. Dieser schlägt eine Zelle von ähnlicher Form vor, jedoch umgekehrt montiert, mit der ebenen, bestrahlten Fläche nach oben, damit das ausgeschiedene Lichtprodukt, durch einen Luftraum von der Bestrahlungsfläche getrennt, dieselbe nicht als Beschlag trüben kann. Gerade die zu vermeidende Trübung der Glasfläche trat jedoch bei dieser Anordnung ein, wenn etwas von der Lösung mit ihr in Berührung gewesen war und dann durch Verdunstung einen feinen Überzug von kristallisiertem Schwefel zurückliess, was sich beim Einfüllen und Rühren nicht vermeiden liess. Auch konnte kein einwandfreier Verschluss der Zelle nach unten gefunden werden, da ungeschmierte Glasschliffe und auch Quecksilberverschlüsse nicht dicht hielten, und Gummistopfen durch ihre beträchtliche Absorption des Lösungsmittels die Konzentration wesentlich änderten.

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 5, 203 (1907).

Die Absorption von Tetrachlorkohlenstoffdampf durch Gummi war bei den Verhältnissen der definitiven, oben beschriebenen Anordnung verschwindend gering, was durch Kontrollversuche festgestellt wurde.

Die befürchtete Trübung des von unten belichteten Bodens der aufrechten Zelle durch einen Beschlag von ausgeschiedenem S_μ trat nicht ein. Mitunter setzten sich einige kleine Flöckchen fest, jedoch nicht viel mehr, als der räumlichen Verteilung der gleichzeitig in der Flüssigkeit suspendierten Flöckchen entsprach. Die hierdurch bewirkte Abblendung betrug kaum mehr als 1 % der belichteten Fläche. Die Hauptmasse des ausgeflockten Lichtproduktes setzte sich sofort am Rührer fest und konnte nach Beendigung der Belichtung mit reinem Lösungsmittel abgespült und als elastische Haut von der Glasschaufel abgezogen werden.

Für eine Versuchsreihe mit elektrischer Kataphorese während der Belichtung war eine etwas grössere Reaktionszelle (*B*) von ähnlicher Form in Gebrauch, mit einem seitlich unten eingeschmolzenen Platindraht als Kathode und einem um die Rührerschaufel gewickelten Platinblech von 2 qcm Fläche als Anode zur Abscheidung des S_μ; die Zuleitung zur Anode, ein dünner Platindraht, führte an dem Rührerstab hinauf und durch ein kleines Loch in. dem beweglichen Schlauchstück nach aussen. Das Verhältnis der bestrahlten Fläche zur Dicke der Schicht (48 qcm zu 0·6 cm bei 25 ccm Versuchsquantum) war hier noch günstiger. Zur Kataphorese wurde die städtische Netzspannung von 220 Volt angelegt.

5. Resultate.

In den folgenden Tabellen und Figuren sind die Resultate der einwandfreien quantitativen Versuche zusammengestellt. $[S_\lambda]$ und $[S_\lambda]'$ bedeuten die Konzentrationen des gelösten Schwefels vor und nach der Belichtung in Gramm auf 100 ccm Lösung; $[S_\mu]$ und $[S_\mu]'$ die zu Anfang und zu Ende des Versuches im Reaktionsgemisch vorhandenen Mengen des Lichtproduktes in Gramm für 100 ccm Lösung. Von der Umrechnung auf Molarkonzentrationen wurde abgesehen, da sie bei der wahrscheinlich gleichen Molekulargrösse von S_λ und S_μ überflüssig ist.

Tabelle 1.

Tetrachlorkohlenstoff. 25 ccm. $[S_\mu] = 0$. Zelle A.

Nr.	$[S_\lambda]$	$[S_\lambda]'$	$[S_\mu]'$	Belichtungszeit τ (Min.)	Temp. t°	Bemerkungen
1	0·9140	0·8356	0·0784	60	5·6	
2	0·8980	0·8228	0·0752	120	15·7	
3	0·9060	0·8252	0·0808	120	15·8	Doppelte Rührgeschwindigkeit
4	0·8908	0·8004	0·0904	180	15·8	

Nr.	$[S\lambda]$	$[S\lambda]'$	$[S\mu]'$	Belichtungszeit τ (Min.)	Temp. t^0	Bemerkungen
5	0·9120	0·8264	0·0856	180	15·7	Kontrollversuch nach 38 Brennstunden
6	0·9060	0·8252	0·0808	180	25·5	
7	0·9060	0·8324	0·0736	180	35·4	
8	0·8980	0·7920	0·1060	300	15·7	
9	0·9048	0·7980	0·1068	300	15·7	Kontrollversuch nach 28 Brennstunden
10	0·8026	0·7360	0·0666	120	15·7	
11	0·7932	0·7104	0·0828	187	15·7	
12	0·7932	0·6948	0·0984	300	15·8	
13	0·5600	0·4984	0·0616	138	15·7	
14	0·5600	0·4764	0·0836	300	15·8	
15	0·5600	0·4588	0·1012	480	15·8	
16	0·4570	0·4048	0·0486	120	15·7	
17	0·4570	0·3916	0·0654	181	15·7	
18	0·4570	0·3828	0·0742	300	15·7	

Tabelle 2.

Tetrachlorkohlenstoff. 25 ccm. $[S\mu] = 0$. Zelle B.

Nr.	$[S\lambda]$	$[S\lambda]'$	$[S\mu]'$	τ (Min.)	t^0	Bemerkungen
19	0·9022	0·7888	0·1134	180	15·8	Ohne Kataphorese
20	0·9022	0·7624	0·1398	300	15·8	„ „
21	0·8868	0·7356	0·1512	600	15·8	„ „

Tabelle 3.

Tetrachlorkohlenstoff. 25 ccm. $[S\mu] = 0$. Zelle B.

Nr.	$[S\lambda]$	$[S\lambda]'$	$[S\mu]'$	τ (Min.)	t^0	Bemerkungen
22	0·9022	0·7904	0·1118	105	15·7	Mit Kataphorese
23	0·9022	0·8248	0·0774	105	25·7	„ „
24	0·9022	0·8120	0·0902	160	25·8	„ „
25	0·9022	0·7504	0·1518	180	15·7	„ „
26	0·9022	0·7460	0·1562	240	15·7	„ „
27	0·9022	0·7640	0·1382	240	16·0	„ „
28	0·9182	0·7880	0·1302	240	25·8	„ „
29	0·9022	0·7264	0·1758	300	15·8	„ „
30	0·9170	0·7944	0·1226	300	25·7	„ „
31	0·9182	0·7556	0·1626	420	15·8	„ „
32	0·9170	0·7708	0·1462	600	15·8	„ „
33	0·4572	0·4148	0·0424	50	15·7	„ „
34	0·4548	0·3940	0·0608	105	15·8	„ „
35	0·4548	0·3620	0·0928	180	15·8	„ „
36	0·4548	0·3568	0·0980	240	15·8	„ „
37	0·4548	0·3416	0·1132	300	15·8	„ „
38	0·4548	0·3348	0·1200	360	15·8	„ ,
39	0·4444	0·3044	0·1400	420	15·8	„ ,
40	0·4585	0·3416	0·1169	601	15·8	„

Tabelle 4.

Benzol. $[S_\mu] = 0$. Zelle A.

Nr.	$[S_\lambda]$	$[S_\lambda]'$	$[S_\mu]'$	τ (Min.)	t^0	Volumen (ccm)	Bemerkungen
41	1·0536	0·9832	0·0704	60	15·6	25	
42	1·0536	0·9628	0·0908	120	15·7	25	
43	1·0536	0·9520	0·1016	180	15·7	25	
44	1·0536	0·9476	0·1060	180	15·7	25	Kontrollversuch nach 23
45	1·0536	0·9828	0·0708	180	15·8	50	Brennstunden
46	0·7896	0·6952	0·0944	180	15·8	25	
47	0·7896	0·7258	0·0638	180	15·7	50	
48	0·7896	0·7344	0·0552	180	15·7	25	halbe bestrahlte Fläche
49	0·3948	0·3288	0·0660	181	15·8	25	

Tabelle 5.

Schwefelkohlenstoff. 25 ccm. $[S_\mu] = 0$. $t = 15·8^0$. Zelle A.

Nr.	$[S_\lambda]$	$[S_\lambda]'$	$[S_\mu]'$	τ (Min.)	Bemerkungen
51	35·0148	34·7304	0·2844	45	Anfangsgeschwindigkeit:
52	0·8232	0·7500	0·0732	180	$v_A = \frac{[S_\mu]'}{\tau} = 0·00632$

Tabelle 6.

Benzol. 25 ccm. $t = 15·8^0$. Zelle A.

Nr.	$[S_\lambda]$	$[S_\lambda]'$	$[S_\mu]$	$[S_\mu]'$	τ (Min.)	Bemerkungen
53	0	0·0080	1·9320	1·9240	0	S_μ körnig, Dunkel, geringe Rührung
54	0	0·0360	2·2496	2·2136	0	S_μ körnig, Dunkel, norm. Rührung
55	0	0·0384	2·2160	2·1776	120	S_μ körnig, Licht, normale Rührung
56	0·2260	0·2604	2·0108	1·9764	120	S_μ körnig, Licht, normale Rührung
57	0	0·0228	0·3736	0·3508	120	S_μ flockig, Licht, normale Rührung
58	0·2952	0·2732	0·4520	0·4740	120	S_μ flockig, Licht, normale Rührung

Das Resultat der Vorversuche, dass sich siedende Schwefel-Tetrachlorkohlenstofflösung im Lichte nicht trübt, wurde durch einen quantitativen Versuch (Nr. 50) nachgeprüft. 30 ccm einer Benzollösung ($[S_\lambda] = 0·7896$), in einem Reagensrohr mit aufgesetztem Rückflusskühler durch eine untergestellte Flamme im Sieden erhalten, erfuhren in 5 cm

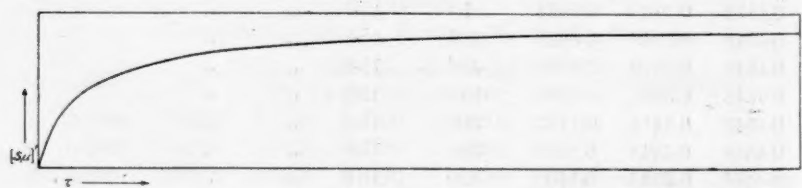


Fig. 3.

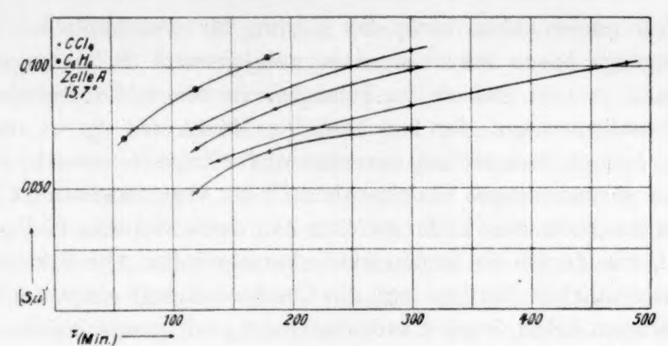


Fig. 4.

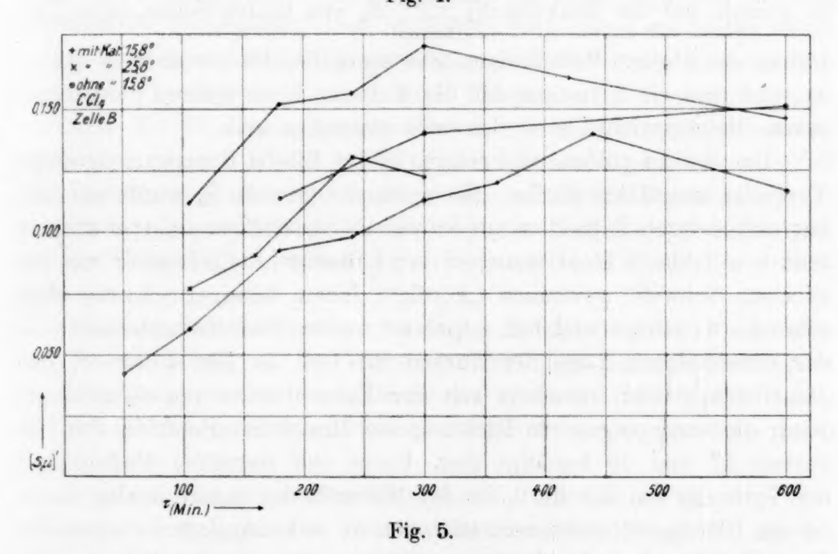


Fig. 5.

Abstand von dem vertikal stehenden Leuchtrohre der Quecksilberlampe eine Belichtung von 40 Minuten. Von der belichteten Lösung wurden etwa 20 ccm mit Vakuumdestillation eingetrocknet; der Rückstand löste sich momentan in Schwefelkohlenstoff bis auf einige Zehntelmilligramm S_μ-Flöckchen. Im Ultramikroskop ergab der Vergleich mit reinem Schwefelkohlenstoff, dass die Belichtung keine merkliche Wirkung gehabt hatte.

6. Diskussion.

Gleichgewicht und Gegenreaktion: Bis zur Einstellung des Gleichgewichts konnten die mit reinem S_λ beginnenden Versuche nicht ausgedehnt werden, da die Lichtreaktion so langsam verläuft, dass bei 16^0 durch Expositionen bis zu 10 Stunden höchstens $^1/_4$ des gelösten

Schwefels umgewandelt wird; die Kurven für den zeitlichen Verlauf des Vorgangs lassen erkennen, dass weit grössere Belichtungsdauern nötig sind, um in Gebiete zu gelangen, in denen die gegenlaufende Dunkelreaktion wegen der zunehmenden Menge des S_μ so stark zur Geltung kommt, dass zeitlich unveränderliche Zustände erreicht werden.

Das photochemische Gleichgewicht ist ein stationäres und kommt dadurch zustande, dass in der gleichen Zeit ebensoviel vom Lichtprodukt entsteht, wie durch die Gegenreaktion verschwindet. Alle Faktoren, die einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer der beiden Teilreaktionen haben, werden auch das Gleichgewicht verschieben. Wenn es gelingt, bei der Reaktion $S_\lambda \underset{\text{(Dunkel)}}{\overset{\text{(Licht)}}{\rightleftarrows}} S_\mu$ von beiden Seiten, ohne Variierung der übrigen Verhältnisse, sich demselben Endzustande zu nähern, so wird dies als Kriterium für die Existenz eines wahren photochemischen Gleichgewichts beim Schwefel anzusehen sein.

Um das zu prüfen, sind einige, in der Tabelle 6 zusammengestellte Versuche ausgeführt worden. Der anfangs zugesetzte S_μ wurde unmittelbar vorher durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gereinigt; er stammte teils von frühern Lichtversuchen her („flockig"), teils war er aus plastischem Schwefel gewonnen („körnig"), indem flüssiger Schwefel abgeschreckt, extrahiert und fein gepulvert wurde. Zunächst geht schon aus der verschiedenen Lage der Kurven für CCl_4 in Fig. 4 hervor, dass das Gleichgewicht irgendwie von der Konzentration von S_λ abhängen wird; die entgegengesetzte Richtung des Reaktionsverlaufs in den Versuchen 57 und 58 bestätigt dies. Unter den speziellen Bedingungen der Versuche von Tabelle 6, die der Mehrzahl der andern analog waren, ist die Gleichgewichtskonzentration von S_λ so klein, dass sie wegen der Versuchsfehler bei der Analyse nicht genau genug bestimmt werden kann, um eine eingehendere quantitative Untersuchung zu lohnen. Eine weitere Ungenauigkeit entsteht dadurch, dass grössere Mengen von S_μ in der Flüssigkeit suspendiert und am Boden der Zelle abgelagert werden und das eintretende Licht erheblich schwächen. Ferner ist die Geschwindigkeit der Gegenreaktion sehr stark von dem Verteilungsgrade des anwesenden S_μ abhängig, so dass sich reproduzierbare Bedingungen für das Gleichgewicht bei anfänglichem Zusatz von S_μ schwer erreichen lassen. Die Versuche zeigen jedoch, dass infolge der Gegenreaktion trotz der Belichtung eine Abnahme von S_μ stattfindet, wenn $[S_\lambda]$ klein ist gegen $[S_\mu]$, und genügen zur Orientierung über die Frage, für welches Mengenverhältnis der beiden Komponenten bei bestimmter Gesamtmenge der Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Die Lichtversuche 55 und 57, bei denen von verschiedenen Mengen reinen unlöslichen Schwefels ausgegangen wurde, zeigen die Anfangsgeschwindigkeit der Gegenreaktion; die Konzentration von S_λ ist hier noch so gering, dass keine merkliche Lichtwirkung stattfindet, wie für Nr. 55 aus dem Vergleich mit dem analogen Dunkelversuch 54 hervorgeht. Die Differenz von $[S_\lambda]'$ in 54 und 55 liegt innerhalb der möglichen Versuchsfehler und ist nicht als Hinweis auf eine Beeinflussbarkeit der Gegenreaktion durch das Licht anzusehen. Aus Nr. 56 und 58 ergibt sich, dass bei einer Gesamtmenge von 2·24 g Schwefel in 25 ccm Benzollösung für $[S_\lambda]:[S_\mu] = 1:9$ die Gegenreaktion merklich überwiegt, während bei 0·75 g Schwefel für $[S_\lambda]:[S_\mu] = 1:1{\cdot}6$ die Lichtreaktion vorherrscht; denn im erstern Falle nahm das Lichtprodukt ab, im zweiten zu. Der Gleichgewichtszustand bei diesen speziellen Bedingungen (Lichtstärke, Konzentration, Temperatur, Rührung, Volumen, bestrahlte Fläche, Lösungsmittel) wird erreicht sein, wenn etwa viermal soviel S_μ anwesend ist als S_λ. Berücksichtigt man, dass ein grosser Teil der Eintrittsfläche des Lichts durch den am Boden liegenden S_μ abgedeckt war, so ergibt sich für die normalen Bedingungen der meisten übrigen Versuche ein beträchtlich weiter nach S_μ hin liegendes Gleichgewicht.

Mit steigender Temperatur wird das Lichtgleichgewicht zugunsten von S_λ verschoben, da der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Gegenreaktion den der Lichtreaktion übertrifft (vgl. S. 453—454); bei 80° scheint die Gleichgewichtskonzentration von S_μ praktisch gleich Null zu sein (Versuch 50).

Wie sich die Rückverwandlung des S_μ mit dem Grade der Verteilung ändert, geht aus den Parallelversuchen 55 und 57 hervor; von dem körnigen S_μ ist cet. par. im Verhältnis zur anwesenden Gesamtmenge weniger umgewandelt worden als von dem flockigen. Auch der zur Prüfung der Analysenmethode ausgeführte Versuch 2 mit kolloidalem und flockigem S_μ (vgl. S. 437) zeigt eine grössere Umwandlungsgeschwindigkeit als die frühern Versuche mit körnigem und gröberem S_μ, bei denen ähnliche Versuchsbedingungen vorlagen[1]). Am schnellsten wird der Vorgang ablaufen, wenn die S_μ-Teilchen, wie im ersten Stadium der Lichtwirkung, ultramikroskopisch oder gar amikroskopisch klein sind. Hat erst mit dem Fortschreiten der Lichtreaktion die Konzentration und Teilchengrösse des kolloidalen S_μ beträchtlich zugenommen und die Flockung begonnen, so sind zwar in dem Systeme die verschiedensten Werte für die Geschwindigkeit der Gegenreaktion

[1]) A. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 235 (1910).

vorhanden; der Gesamtwert wird aber, da sich ein stationärer Zustand für die Lichtwirkung und den Flockungsvorgang ausbildet, im wesentlichen nur von der zunehmenden Menge der Flocken abhängen.

Eine grosse Zunahme der umgewandelten S_μ-Menge findet ferner statt, wenn man heftiger rührt. Bei Versuch 53 wurde das Reaktionsgefäss nur einige Male geschüttelt, während bei Versuch 54 die bei allen andern Versuchen verwendete normale Rührung mit dem Flügelrührer stattfand. Bei den Versuchen 2 und 3 (Tabelle 1) hatte das vermehrte Rühren eine kleine Wirkung im entgegengesetzten Sinne, was sich dadurch erklärt, dass beim starken Überwiegen der Lichtreaktion über die Gegenreaktion der Flockungsvorgang durch die zunehmende Rührung ein wenig beschleunigt wird, was dann der Lichtreaktion zugute kommt, während die Gegenreaktion und auch ihre Beeinflussbarkeit durch die Rührung keine Rolle spielt (vgl. S. 454).

Da die Geschwindigkeit der Umwandlung des S_μ im heterogenen System und damit die Lage des Lichtgleichgewichts je nach Verteilungsgrad und Rührung innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt, verliert auch das nähere Studium des Lichtgleichgewichts an Interesse.

Reaktionsgeschwindigkeit: Die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Lichtreaktion ergibt verschiedene Geschwindigkeiten je nach dem Stadium, in dem sich das System befindet. Die Kurve (Fig. 3 idealer Charakter, Fig. 4 Versuchsdaten) für eine Reihe mit gleichen Anfangskonzentrationen $[S_\mu] = 0$ und $[S_\lambda]$ steigt zuerst steil an, schlägt aber bald mit starker Krümmung eine geneigtere Richtung ein, um dann mit einer schwachen, gegen die Zeitachse konkaven Krümmung langsam dem Gleichgewichtswerte der Ordinate zuzustreben, von wo an sie parallel zur Abszisse weitergeht. Für diese Kurvenform sind im wesentlichen folgende Faktoren bestimmend: die gegenlaufende Dunkelreaktion, die zunehmende Lichtschwächung, die abnehmende Konzentration von S_λ und die Geschwindigkeit der Ausflockung des S_μ.

Die Gegenreaktion ist bei der Diskussion des Gleichgewichts besprochen worden; sie äussert sich in der Zeitkurve dadurch, dass sie den Gleichgewichtswert, dem die Kurve zustrebt, herabdrückt und so zu der schwachen Krümmung beiträgt, was sich bemerkbar macht, sobald man mit der Versuchsdauer über den steilen Anstieg und die starke Krümmung der Kurve hinaus ist. Für den Idealfall, dass die Lichtreaktion durch die Ausflockung des Lichtprodukts vollständig wird, indem die Gegenreaktion unendlich langsam verläuft, muss die Gleichgewichtsmenge von S_μ gleich der Anfangskonzentration von S_λ sein. Bei tiefen Temperaturen kann dieser Fall durch Verlangsamung der

stark temperaturabhängigen Gegenreaktion auch weitgehend realisiert werden. Die Kurve wird dann dem Gleichgewichte geradlinig oder, wenn die Änderung der Konzentration von S_λ einen gleichsinnigen Einfluss auf die Lichtwirkung hat, asymptotisch zustreben.

Während der mittlere und letzte Teil der Zeitkurve durch die Gegenreaktion bestimmt wird, ist für das Anfangsstück die Änderung der Lichtstärke durch das Lichtprodukt massgebend. Wie später zu beschreibende Versuche (S. 458—459) zeigten, findet die Absorption der chemisch wirksamen Strahlung im noch klaren Stadium wie nach erfolgter Trübung nicht nur in der ersten dünnen Schicht statt, sondern ist messbar auf die ganze Dicke des durchstrahlten Flüssigkeitsquantums verteilt. Der ausgeschiedene kolloidale und gröber suspendierte S_μ wirkt mit seinen weissgelben Teilchen durch Reflexion und Absorption schwächend auf das überall im System zur chemischen Wirkung bereite Licht, und zwar in den ersten Minuten nach Beginn der Belichtung in stark zunehmendem Grade, da hier die klare Lösung in die stark getrübte S_μ-Suspension übergeht. Wenn die maximale Trübung erreicht ist, findet des weitern keine wesentliche Änderung der Lichtschwächung mehr statt; denn wir können die wahrscheinliche Annahme machen, dass sich nun zwischen dem Flockungsvorgang und der fortschreitenden Neubildung von S_μ durch das Licht ein Gleichgewichtszustand ausbildet, so dass die Trübung ungeändert bleibt. Die Flocken aber setzen sich grösstenteils am Rührer fest oder haben, soweit sie zum geringen Teile herumschwimmen und am Boden haften, eine relativ kleine Oberfläche. Da der Rührer eine gleichmässige Verteilung der lichtschwächenden Substanz besorgt, so befindet sich das System bezüglich der Lichtintensität in konstantem Zustande. Die Kurve hat dann den steilen Anstieg und den ersten, stark gekrümmten Teil zurückgelegt und zeigt nun den gleichmässigen, schwach gekrümmten Verlauf.

Die absolute Höhe des anfänglichen Kurvenanstiegs wird durch die Anfangskonzentration von S_λ bestimmt. Für den mittlern Kurventeil wäre, wenn man von der Gegenreaktion absieht, allein der Einfluss der Konzentration von S_λ massgebend, falls die Ausflockung des Lichtprodukts relativ schnell stattfände; dann könnte der heterogene Vorgang der S_μ-Fällung neben der langsam verlaufenden Lichtreaktion vernachlässigt werden, und wir hätten die Möglichkeit, auf die reine Lichtreaktion die Gesetze des homogenen Systems anzuwenden; der photochemische Umsatz würde alsdann bei der konstanten Intensität und Verteilung der Strahlung allein durch die Anzahl der vom Lichte getroffenen S_λ-Moleküle gegeben sein; und diese Molekülzahl steht

wiederum in einer bestimmten Beziehung zur Konzentration von S_λ und zu der speziellen Art und Weise, wie das wirksame Licht im System absorbiert wird.

Die Ausfällung des Lichtprodukts geht aber nicht schnell genug vor sich. Die Versuche mit variiertem Rührtempo (Tabelle 1, Nr. 2 und 3) und elektrischer Kataphorese (Tabellen 2 und 3) zeigen unzweideutig eine Zunahme des Lichteffekts bei beschleunigter Ausflockung. Dass der Flockungsvorgang nun nicht etwa allein für die scheinbare Geschwindigkeit der Lichtreaktion verantwortlich zu machen ist, geht anderseits aus dem charakteristischen Einflusse hervor, den die Konzentration ausübt. Wenn man die vom Lichte in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen vergleicht für analoge Versuchsstadien, während Ausflockung stattfindet, so nimmt der Lichteffekt merklich zu mit steigender Konzentration des lichtempfindlichen Stoffs. Dass die relativ kleinen Änderungen dieser Konzentration direkt auf die Ausfällung des kolloidalen S_μ wirken sollten, ist nicht anzunehmen. Die Geschwindigkeiten der reinen Lichtreaktion und der Ausflockung superponieren sich also.

Wir wollen versuchen, den Einfluss der Konzentration von S_λ auf die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion gesondert zu studieren, indem wir die Annahme machen, dass sich der Ausflockungsvorgang mit der Lichtreaktion derart ins Gleichgewicht setzt, dass für den vom Lichte neu gebildeten kolloidalen S_μ eine gleiche Menge als Flocken ausgeschieden wird. Für den Anfangsvorgang der Trübung bis zur Flockung nehmen wir in allen Versuchen einen gleichen Verlauf an, der nur in dem Masse beeinflusst wird, als sich die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion mit der Konzentration ändert. Diese Annahmen sind allem Anscheine nach berechtigt und gestatten, mit Eliminierung der heterogenen Fällung, die belichtete Schwefellösung hinsichtlich der Lichtreaktion als homogenes System zu behandeln.

Berechnen wir zunächst unter diesem Gesichtspunkte die Anfangsgeschwindigkeiten für $t = 15{\cdot}8^0$ aus je zwei Versuchsreihen mit verschiedener Konzentration für das gleiche Lösungsmittel. In der Tabelle 7 ist die scheinbare Reaktionsordnung n_A aus der Anfangsgeschwindigkeit v_A und der mittlern Konzentration

$$[\overline{S_\lambda}] = \frac{[S_\lambda] + [S_\lambda]'}{2}$$

nach der für die gewöhnlichen Reaktionen geltenden Beziehung berechnet worden:

$$v = -\frac{d[S_\lambda]}{d\tau} = k[S_\lambda]^n,$$

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg [\overline{S_\lambda}]_1 - \lg [\overline{S_\lambda}]_2},$$

$$v_A = \frac{\Delta[S_\lambda]}{\tau}, \qquad \Delta[S_\lambda] = [S_\lambda] - [S_\lambda]' = [S_\mu]'.$$

Tabelle 7.

Nr.	$[\overline{S_\lambda}]$	$\Delta[S_\lambda]$	τ	v_A	n_A	
2	0·8604	0·0752	120	0·000627	0·70	*a*
13	0·5292	0·0616	138	0·000446		
2	0·8604	0·0752	120	0·000627	0·63	*b*
16	0·4327	0·0486	120	0·000405		
10	0·7693	0·0666	120	0·000555	0·58	*c*
13	0·5292	0·0616	138	0·000446		
10	0·7693	0·0666	120	0·000555	0·55	*d*
16	0·4327	0·0486	120	0·000405		
4 u. 5	0·8574	0·0880	180	0·000489	0·43	*e*
17	0·4243	0·0654	181	0·000361		
11	0·7515	0·0828	187	0·000443	0·36	*f*
17	0·4243	0·0654	181	0·000361		
8 u. 9	0·8482	0·1064	300	0·000355	0·49	*g*
14	0·5182	0·0836	300	0·000279		
8 u. 9	0·8482	0·1064	300	0·000355	0·52	*h*
18	0·4199	0·0742	300	0·000247		
43 u. 44	1·0017	0·1038	180	0·000577	0·32	
46	0·7424	0·0944	180	0·000524		
43 u. 44	1·0017	0·1038	180	0·000577	0·45	
49	0·3618	0·0660	181	0·000365		
46	0·7424	0·0944	180	0·000524	0·51	
49	0·3618	0·0660	181	0·000365		

Die berechnete scheinbare Ordnung n_A für das Anfangsstadium ist also durchweg < 1; d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit v_A nimmt mit der Konzentration S_λ zu, jedoch nicht proportional; dann müsste $n_A = 1$ sein. Der Versuch 51 (Tabelle 5) mit nahezu gesättigter Schwefelkohlenstofflösung zeigt, bis zu welcher Grösse die Anfangsgeschwindigkeit durch Erhöhung von $[S_\lambda]$ gesteigert werden kann.

Berechnet man v und n aus zwei Reihen mit verschiedener Konzentration nicht aus den Anfangswerten, sondern aus den Versuchen für einen spätern Stand der Reaktion, indem man etwa gleich weit vom Anfang entfernte Teile der Kurven auswählt, so wird die scheinbare Ordnung n wesentlich kleiner als die entsprechende Anfangsordnung

n_A; die Geschwindigkeit der Lichtreaktion hängt nur sehr wenig von der Konzentration ab (Tabelle 8).

$$v_{1.2} = \frac{\Delta [S_\lambda]_{1,2}}{\Delta \tau_{1,2}} = \frac{[S_\lambda]_1' - [S_\lambda]_2'}{\tau_2 - \tau_1},$$

$$n_{1,2,3,4} = \frac{\lg v_{1,2} - \lg v_{3,4}}{\lg \overline{[S_\lambda]}_{1,2} - \lg \overline{[S_\lambda]}_{3,4}}, \qquad \overline{[S_\lambda]}_{1,2} = \frac{[S_\lambda]_1' + [S_\lambda]_2'}{2}.$$

Tabelle 8.

Nr.	$[S_\lambda]'$	$\overline{[S_\lambda]}$	$\Delta[S_\lambda]$	τ	$\Delta\tau$	v	n	Vergleich mit n_A
2	0·8228	0·8074	0·0308	120	180	0·000171	0·46	a und g
8	0·7920			300				
13	0·4984	0·4874	0·0220	138	162	0·000136		
14	0·4764			300				
2	0·8228	0·8074	0·0308	120	180	0·000171	0·26	b und h
8	0·7920			300				
16	0·4084	0·3956	0·0256	120	180	0·000142		
18	0·3828			300				
11	0·7104	0·7026	0·0156	187	113	0·000138	0·04	c
12	0·6948			300				
13	0·4984	0·4874	0·0220	138	162	0·000136		
14	0·4764			300				

Die Erklärung für dieses Verhalten von n_A und n, wie überhaupt für die Grösse der Ordnung, liegt in den schon erwähnten speziellen Bedingungen für die Absorption der wirksamen Strahlung in einer Schwefellösung. In einem lichtempfindlichen System sind bezüglich der Absorption zwei Grenzfälle denkbar: Entweder ist der absorbierte Bruchteil der Strahlung klein gegen den zur photochemischen Wirkung verfügbaren Gesamtbetrag; dann ist die Lichtintensität im ganzen System nahe konstant, die Reaktionsgeschwindigkeit eines monomolekularen Vorgangs wird proportional der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffs, und die scheinbare Ordnung ist gleich der wahren: $n = 1$. Oder die wirksame Strahlung wird bereits in der ersten, sehr dünnen Schicht vollständig absorbiert; dann braucht die Konzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit zu haben, so dass die scheinbare Ordnung $n = 0$ ist.

In einer Schwefellösung liegen die Verhältnisse, wie die spektroskopischen und spektrophotometrischen Messungen lehrten (S. 458), zwischen diesen beiden Grenzfällen. Das Licht wird zu einem messbaren Betrage absorbiert, der mit der Schichtdicke und Konzentration

zunimmt. Da die wahre Ordnung für die Umwandlang von S_λ in S_μ gleich 1 ist, so wird n zwischen 0 und 1 liegen[1]); die Geschwindigkeit nimmt mit der Konzentration zu, aber langsamer als diese. Die Trübung der Lösung hat zur Folge, dass die gesamte im System vorhandene Strahlung geschwächt und die Wirkung mehr auf die vordern Schichten beschränkt wird, wodurch man sich dem zweiten Grenzfalle nähert; der Einfluss der Konzentration auf die Geschwindigkeit wird geringer und die Ordnung n kleiner als für die ungetrübte Lösung. Bei diesen Betrachtungen ist angenommen, dass Konzentrations- und Trübungsunterschiede durch das Rühren praktisch momentan ausgeglichen werden, was bei den Versuchen in Anbetracht der relativ kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten wohl der Fall war.

Bleibt man bei einer Versuchsreihe mit gleicher Anfangskonzentration und berechnet n daraus, wie sich die Geschwindigkeit mit der allmählich abnehmenden Konzentration ändert, so erhält man abnorm hohe Werte (n zwischen 8 und 40), was vor allem der Wirkung der Gegenreaktion zuzuschreiben ist, indem diese, durch Verminderung der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender S_μ-Menge, eine besonders starke Abhängigkeit von der S_λ-Konzentration vortäuscht.

Der Versuch, den gesamten zeitlichen Reaktionsverlauf oder einen grössern Teil desselben durch eine einzige Gleichung mathematisch zu beschreiben, scheitert besonders daran, dass die Rückverwandlung des gefällten S_μ im heterogenen System stattfindet. Für das homogene System lässt sich die Geschwindigkeit einer umkehrbaren photochemischen Reaktion unter gewissen Bedingungen durch eine analoge Gleichung darstellen wie gewöhnliche chemische Vorgänge, was Luther und Weigert für Anthracen nachgewiesen haben; im vorliegenden Falle erwies sich der von diesen Forschern benutzte einfache Ansatz[2]) bei einer probeweisen Durchrechnung als unbrauchbar.

Einfluss der Temperatur: Mit steigender Temperatur werden die in gleichen Zeiten gebildeten Mengen des Lichtprodukts kleiner; das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten des S_λ. Die Anfangsgeschwindigkeit der S_μ-Bildung bei gleicher Anfangskonzentration $[S_\lambda]$ nimmt nach den Versuchen 4 bis 7 (Tabelle 1) mit 180 Minuten Belichtungsdauer zwischen 16 und 35° für 10° Temperatursteigerung etwa um 9% ab. Bei 6 bis 16° und für kürzere Belichtungsdauer (Versuch 1) ist der Temperatureinfluss relativ grösser. Beim Siedepunkt des Benzols

---

[1]) R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 421 (1905); O. Gros, ebenda **37**, **157** (1901); E. Goldberg, ebenda **41**, **1** (1902).

[2]) R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, **320** (1905).

(80°) wurden in 40 Minuten nur verschwindend kleine Mengen S_μ vom Lichte gebildet (Versuch 50). Nach den Erfahrungen bei andern chemischen Reaktionen[1]) nimmt die Geschwindigkeit der eigentlichen Lichtreaktion nur wenig mit der Temperatur zu. Die Verhältnisse des vorliegenden Falles kommen dadurch zustande, dass der grosse Temperaturkoeffizient der Gegenreaktion[2]) den der Lichtreaktion überwiegt. Ausserdem spielt die Änderung des Flockungsvorgangs mit der Temperatur eine grosse Rolle. Bei 5·6° (Versuch 1) bildeten sich schon gleich im Anfang so grosse Mengen von Flocken, dass die Belichtung nach einer Stunde beendet werden musste, weil sonst die Lichtschwächung ganz anders geworden wäre als bei den zum Vergleich dienenden Versuchen von höherer Temperatur. Anderseits war bei 35·4° (Versuch 7) der weitaus grösste Teil des Lichtprodukts am Ende der Belichtung noch kolloidal gelöst. Da diese komplexe Natur des Temperatureinflusses keine einfachen Gesetzmässigkeiten erwarten lässt, wurden die betreffenden Versuche nicht weiter ausgedehnt. Bei Anwendung von elektrischer Kataphorese während der Belichtung (Tabelle 3) liess sich der gleiche Zusammenhang zwischen Temperatur und Lichteffekt feststellen (vgl. S. 455).

Einfluss der Rührung und Kataphorese: Eine Beschleunigung der Ausflockung des kolloidalen Lichtprodukts wird auf zweierlei Weise den Lichteffekt vergrössern: erstens kann infolge der schnellern Klärung der Lösung mehr wirksames Licht absorbiert werden, und zweitens wird die Geschwindigkeit der Gegenreaktion wegen der kleinern Oberfläche des gefällten S_μ verkleinert werden. In diesem Sinne wirkt die verstärkte Rührung während der Belichtung (Versuche 2 und 3). Bei schnellerm Rührtempo kommen mehr kolloidale S_μ-Teilchen mit dem Rührer in Berührung und können an ihm koagulieren. Ist noch wenig S_μ vorhanden, so übertrifft diese Wirkung die entgegengesetzte, nach der durch intensiveres Rühren die Rückverwandlung beschleunigt wird (vgl. S. 448). Der Effekt ist aber im ganzen nicht sehr gross und übersteigt die Versuchsfehler nur wenig. Neben der Wirkung auf den Flockungsvorgang und die Geschwindigkeit der Gegenreaktion hat eine Verstärkung des Rührtempos jedenfalls auf die eigentliche Lichtreaktion

---

[1]) E. Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 9 (1902); Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 103 (1906); R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 319 (1905); A. Coehn und H. Becker, ebenda **70**, 111 (1910).

[2]) Im flüssigen Schwefel steigt die Geschwindigkeit im Dunkeln normalerweise für 10° Temperatursteigerung auf das Doppelte [A. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 301 (1908); Ann. d. Physik [4] **29**, 20 (1909)].

keinen Einfluss; denn die Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden und die gleichmässige Verteilung der Trübung findet bei dem normalen Betrieb von zwei Touren in der Sekunde praktisch momentan statt.

Viel grösser ist der Einfluss der elektrischen Kataphorese auf die Koagulierung des S_μ und damit auf die Grösse des Lichteffekts. Die Versuche der Tabelle 3 zeigen bei den kürzern Belichtungsdauern, im Vergleich zu den Parallelversuchen der Tabelle 2 ohne Kataphorese, dass die Menge des Lichtprodukts etwa um ein Drittel vergrössert wird. Bei grösserer Belichtungsdauer tritt hier nach Überschreitung eines Maximums eine eigenartige Umkehr der Lichtwirkung ein (vgl. Fig. 5) derart, dass in längern Zeiten weniger S_μ gebildet wird als in kürzern. Dieses Verhalten wurde übereinstimmend bei zwei verschiedenen Konzentrationen festgestellt und ist auch in den Versuchen bei 26° angedeutet; der Lichteffekt für gleiche Anfangskonzentration $[S_\lambda]$ nimmt hier wie bei den Versuchen der Tabelle 1 ohne Kataphorese mit steigender Temperatur ab.

Die Erklärung für den Umkehrungsvorgang wird jedenfalls darin zu suchen sein, dass bei längerer Versuchsdauer, wenn grössere Mengen S_μ abgeschieden sind, neben der die Flockung begünstigenden Wirkung des elektrischen Feldes ein entgegengesetzter Effekt zur Geltung kommt, der möglicherweise auch die Rückverwandlung des auf der Anode niedergeschlagenen S_μ beschleunigt. Diese Gegenwirkung hat jedenfalls zum Teil darin ihre Ursache, dass die Anode auf die ihr zuwandernden negativen S_μ-Teilchen nicht nur entladend und koagulierend, sondern auch umladend und abstossend wirkt; und diese letztere Wirkung wird um so grösser sein, je mehr S_μ auf der Anode sitzt, da auch aus dem bereits abgeschiedenen neue umgeladene Teilchen ausgesandt werden können. Die positiven Teilchen werden der weitern Flockung entgegenwirken, indem sie mit den negativen Teilchen kleine neutrale Komplexe bilden, die dann nicht niedergeschlagen werden können und die Lösung mehr und mehr trüben, so dass das Licht geschwächt wird. Ein Beweis dafür, dass auch solche positive Teilchen vorhanden waren, ist die Beobachtung, dass sich nach den längern Versuchen auch auf der Kathode ein dünner S_μ-Überzug befand.

Es ist noch zu bemerken, dass die Versuche mit Kataphorese grössere Unregelmässigkeiten aufweisen; die angelegte Spannung wirkt anscheinend verschieden, je nachdem die Elektroden mehr oder weniger mit S_μ bedeckt sind. Die Platinblechanode am Rührer wurde nach jedem Versuche durch Ausglühen vollständig gereinigt; der dünne S_μ-Über-

zug an der eingeschmolzenen Platindrahtkathode konnte jedoch nicht ganz entfernt werden[1]).

Einfluss von Volumen und bestrahlter Fläche: Wenn bei gleicher Menge des einfallenden Lichts das Flüssigkeitsquantum, ohne Änderung der bestrahlten Fläche, vergrössert wird, so nimmt bei gleicher Belichtungsdauer die absolute Menge des Lichtprodukts zu. In den Versuchen 45 und 47 (Tabelle 4) mit einem bestrahlten Volumen von 50 ccm ist die Konzentration $[S_\mu]'$, d. h. die Menge S_μ auf 100 ccm Lösung, grösser als die Hälfte von $[S_\mu]'$ in den entsprechenden Parallelversuchen 43, 44 und 46 mit 25 ccm. Der Grund dafür liegt einerseits darin, dass, bei den vorliegenden Verhältnissen einer partiellen Absorption der wirksamen Strahlung, in einer dickern Schicht mehr Licht absorbiert wird. Anderseits kann sich das Lichtprodukt auf einen grössern Raum verteilen, wodurch eine geringere Lichtschwächung zustande kommt. Diese beiden Wirkungen übertreffen die entgegengesetzte, nach der man eine Beschleunigung der Gegenreaktion durch die feinere Verteilung des S_μ, also eine Verringerung der Menge des Lichtprodukts erwarten sollte.

Wird die bestrahlte Fläche verkleinert, so nimmt, entsprechend der geringern einfallenden Lichtmenge, die Menge des Lichtprodukts ab, jedoch langsamer als proportional der variierten Oberfläche (Versuche 46 und 48). Wie beim Einflusse des Volumens ist auch hier die geringere Lichtschwächung der Grund; denn das Lichtprodukt konnte sich bei Versuch 48 auf einen im Verhältnis zur bestrahlten Fläche doppelt so grossen Raum wie bei Versuch 46 verteilen. Der Boden der Reaktionszelle war zur Hälfte mit schwarzem Lack abgedeckt; die Grenze der Lackierung lief dem Leuchtrohr der Lampe parallel.

Spezifischer Einfluss des Lösungsmittels: Für die gleiche Belichtungsdauer von 180 Minuten ergibt sich durch Interpolation auf die gleiche Anfangskonzentration $[S_\lambda]$ aus den Versuchen 4, 5, 11, 12, 43, 44, 46, 52 die Tabelle 9 für die drei benutzten Lösungsmittel.

Tabelle 9.

$[S_\lambda]$	$[S_\mu]'$	Lösungsmittel	Lösungswärme A (g-kal. pro g $S_{\text{rhomb.}}$) nach *Pickering*, korr.	$E = [S_\mu]' \cdot (28{\cdot}1 + A)$ g-kal.
0·8232	0·0732	CS_2	— 12·3	[1·16]
0·8232	0·0836	CCl_4	— 16·4	0·98
0·8232	0·0956	C_6H_6	— 18·1	0·96

[1]) Die Reinigung des Glases von anhaftendem S_μ gelang leicht mit konzentrierter Schwefelsäure.

Während die Versuche von Rankin[1]) über die Bedingungen des Auftretens einer ersten Trübung im Licht ergeben hatten, dass die Natur des Lösungsmittels ohne Belang sei, erkennt man aus meinen quantitativen Versuchen ganz klar, dass ein spezifischer Einfluss des Lösungsmittels existiert. Die von der gleichen einfallenden Lichtmenge gefällte Menge S_μ ist, bei gleicher Konzentration von S_λ, also gleicher Lichtabsorption, um so grösser, je grösser die Lösungswärme der betreffenden Flüssigkeit für rhombischen Schwefel ist; die zur Ausfällung gleicher Mengen von S_μ aufgewendete Strahlungsenergie nimmt mit abnehmender Lösungswärme zu. Wir kommen bei Besprechung der Energieverhältnisse auf diese wichtige Beziehung und ihre quantitative Formulierung in den beiden letzten Spalten der Tabelle 9 zurück (S. 465—466).

Der quantitative Wert des Versuchs 52 mit Schwefelkohlenstoff ist durch die gleichzeitige Lichtreaktion des Lösungsmittels herabgesetzt. Es machte sich ein besonders unangenehmer Geruch bemerkbar, und die Lösung, der gefällte S_μ und auch die Schwefelkristalle bei der Analyse hatten eine dunkelgelbe Färbung; die Trübung der Lösung war nur unbeträchtlich. Jedenfalls hat man mit veränderten Absorptionsverhältnissen zu rechnen. Der Versuch genügt jedoch zur qualitativen Bestätigung der Beziehung zwischen Lichteffekt und Lösungswärme. Bei Versuch 51 konnte eine Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch das Licht nicht konstatiert werden; wahrscheinlich nahm hier die hochkonzentrierte (gelbe) Lösung alles wirksame Licht durch die Absorption im Schwefel in Anspruch.

IV. Photochemie des flüssigen Schwefels.

Die Fortsetzung der frühern Versuche[2]) über die Wirkung des Lichts auf den flüssigen Schwefel bezweckte zunächst die Ausarbeitung einer Methode, nach der man den Vorgang über die qualitative Konstatierung der umkehrbaren Lichtreaktion hinaus näher verfolgen kann. In dem homogenen System des flüssigen Schwefels stehen die beiden Komponenten S_λ und S_μ bereits im Dunkeln in einem durch Temperaturänderung messbar veränderlichen Gleichgewichte und gehen durch eine umkehrbare Reaktion ineinander über. Dieses Dunkelgleichgewicht wird durch Belichtung verschoben, und es ist zu erwarten, dass die Gesetze der umkehrbaren photochemischen Reaktion in diesem Falle besonders charakteristische und, wenn die Dunkelreaktion tatsächlich monomole-

[1]) Journ. phys. chem. **11**, 1 (1907).

[2]) A. Wigand, Z. f. physik. Chemie **65**, 442 (1909); Ann. d. Phys. [4] **29**, 32 (1909).

kular ist, einfache Form annehmen. Da die wirksamen Strahlen hier dem sichtbaren Teile des Spektrums angehören, werden wichtige optische Fragen der Photochemie, wie die photochemische Extinktion und die Änderung des Absorptionsspektrums durch die chemische Lichtwirkung, leicht zugänglich sein.

Zunächst wurde, wie in der frühern Arbeit nach der Gefrierpunktsmethode, mit veränderter Versuchsanordnung die Existenz einer umkehrbaren Lichtreaktion im flüssigen Schwefel durch neue Beobachtungsreihen nachgewiesen, nämlich die Änderung der Dunkelgleichgewichtskonzentration von S_μ durch Belichtung und der nachfolgende Rückgang im Dunkeln auf den anfänglichen Zustand. Die bis jetzt ausgeführten Messungen sind noch nicht quantitativ verwertbar und lassen die Fragen nach der Abhängigkeit des Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht von den verschiedenen Faktoren noch offen; eine spätere Untersuchung soll sich, nachdem die experimentellen Schwierigkeiten bereits im wesentlichen überwunden sind, damit beschäftigen.

V. Die Lichtabsorption.

a) Schwefellösungen.

Die vom Schwefel absorbierten und für die chemische Wirkung des Lichts in Betracht kommenden Strahlen gehören dem kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums und dem Ultraviolett an. Die Absorption in Schwefellösungen und die chemische Wirkung ist, was bereits Lallemand und Rankin beobachteten, auf das Violett und Ultraviolett beschränkt. Es wurde zunächst mit dem Lichte einer Kohlebogenlampe durch ein Spektroskop beobachtet. Mit zunehmender Schichtdicke und Konzentration der Schwefellösung liess sich sowohl eine bedeutende Zunahme der Lichtschwächung für die gleiche Wellenlänge im Violett, als auch eine Verschiebung der Absorptionsgrenze nach dem Blau hin feststellen. Eine merkliche Lichtschwächung durch die verwendeten Gläser und reinen Lösungsmittel konnte nicht konstatiert werden.

Fig. 6 zeigt die Absorptionskurven für gesättigte Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff (1·1 g Schwefel in 100 ccm Lösung) und Schwefelkohlenstoff (36 g Schwefel in 100 ccm) bei einer Schichtdicke von 4 mm. Die Tetrachlorkohlenstofflösung erschien farblos, in dickerer Schicht gelblich; die Schwefelkohlenstofflösung ausgesprochen gelb.

Die Kurve für Benzollösung (1·17 g Schwefel in 100 ccm Lösung) ist nach Beobachtungen mit der Heraeusschen Quecksilberlampe und einem Glanschen Spektrophotometer gezeichnet und bezieht sich auf

eine Schichtdicke von 10 mm (**Schulzscher** Körper); die Bedingungen entsprechen hier annähernd denen für die Versuche 41—44 (Tabelle 4). Vom eindringenden Lichte der beiden violetten Quecksilberlinien 408 und 405 $\mu\mu$ wurden 22 % absorbiert; die blaue Linie 435 $\mu\mu$ war unverändert. Die geringe Schwächung durch diffuse Reflexion an den S_μ-Teilchen, die infolge der photochemischen Wirkung des zur Beobachtung dienenden Lichts entstanden, kann bei diesen kurz dauernden Versuchen vernachlässigt werden. Der Betrag, um den das Licht

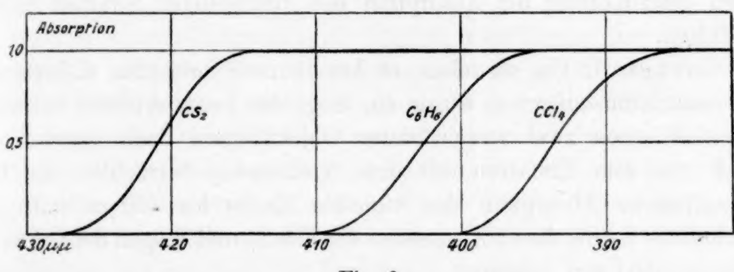


Fig. 6.

durch diffuse Reflexion und Absorption an den S_μ-Teilchen einer durch Vorbelichtung stark weiss getrübten Lösung geschwächt wird, wurde für eine 10 mm dicke Schicht einer Benzollösung von 1·17 g Schwefel in 100 ccm spektrophotometrisch im Blau und Violett bestimmt: 435 $\mu\mu$ war um 51 % geschwächt, 408 und 405 $\mu\mu$ um 78 %; die letztere Zahl enthält neben der Lichtschwächung durch die Trübung noch die zuvor gesondert gemessene Absorption für die klare Lösung bei dieser Wellenlänge.

Um eine Orientierung zu bekommen über die Dicke der Schicht, in der die wirksame Strahlung vollständig absorbiert wird, wurde eine Benzollösung mit 1·17 g Schwefel in 100 cm in einem Reagensrohr, das von einem zweifachen Glasmantel umgeben war, belichtet. Durch den äussern Mantel lief Kühlwasser; der innere 2 mm dicke Mantelraum enthielt die gleiche Lösung wie das Reaktionsgefäss, das er umgab. Bei Belichtung nahe an der Quecksilberlampe wurde die Lösung im Innern ebensowohl getrübt wie in dem umgebenden Mantelraum. Die Lichtwirkung fand also in einer mindestens mehrere Millimeter dicken Schicht statt. Auch beim blossen Anblick einer ungerührten Lösung im ersten Stadium der Lichtwirkung zeigt sich die S_μ-Bildung nicht nur am belichteten Rande, sondern auch im Innern des Gefässes.

b) Flüssiger Schwefel[1]).

Versuch 1: Geschmolzener Schwefel wurde in einem Reagensrohr von 14 mm Weite auf 250—300° erhitzt; die Flüssigkeit war dunkelrot und sehr zähe. Das mit einem Spektroskop beobachtete Absorptionsspektrum zeigte Auslöschung der kurzwelligern Strahlen bis 620 $\mu\mu$. Diese Grenze im Rot rückte, während der Schwefel sich bis zum Erstarren abkühlte, durch Gelb und Grün bis 522 $\mu\mu$.

Versuch 2: Kristallisierter Schwefel wurde in einem Reagensrohr soeben geschmolzen; die Absorption der kurzwelligen Strahlen reichte bis 515 $\mu\mu$.

Versuch 3: Um zu sehen, ob bei dünnern Schichten diskrete Absorptionsstreifen auftreten, wurde ein möglichst wenig erhitzter Schwefeltropfen zwischen zwei vorgewärmten Objektträgern flach gepresst und schnell vor dem Erstarren mit dem Spektroskop betrachtet. Es fand kontinuierliche Absorption des violetten Endes bis 430 $\mu\mu$ statt. Die Schichtdicke wurde durch Ausmessen der Fläche und Wägen der Schwefelmenge zu 0·01 mm bestimmt.

Die Absorption des flüssigen Schwefels erstreckt sich bis weit ins Ultraviolett, was aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Versuch 4: Das Spektrum einer Kohlebogenlampe wurde mit einer Quarz-Flussspatlinse und einem Flussspatprisma auf eine Uranglasplatte geworfen. Bei Zwischenschaltung des Schwefels, der sich in einem Quarzglasfläschchen von 10 mm Weite befand und durch eine dünne Konstantanspirale auf 120° erwärmt wurde, waren sämtliche ultraviolette Banden auf der Uranglasplatte ausgelöscht; die Absorptionsgrenze lag wie bei den Versuchen 1 und 2 im Grün.

Versuch 5: Das gleiche Resultat ergab sich bei Anwendung des an ultravioletten Strahlen reichern Aluminiumbogens.

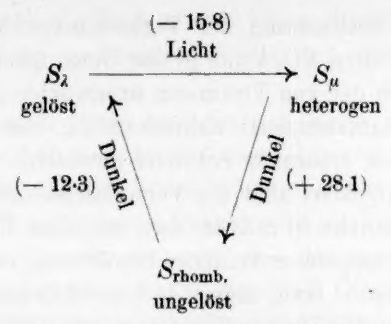
VI. Die Energieverhältnisse.

a) Die Umwandlungsarbeit.

Zur Bestimmung der Umwandlungsarbeit, die vom Lichte bei der Ausfällung des S_μ aus einer Schwefelkohlenstoff-Schwefellösung geleistet wird, denken wir uns den folgenden Kreisprozess für 1 g Schwefel durchgeführt; er setzt sich aus der Lichtreaktion und dem in zwei Teile zerlegbaren Dunkelprozesse zusammen:

---

[1]) Eine qualitative Beschreibung der Absorption des flüssigen Schwefels findet sich bereits bei T. P. Dale, Phil. Mag. [5] 27, 52 (1889).



Die angeschriebenen Zahlen sind die bei den betreffenden Einzelvorgängen auftretenden latenten Wärmen in Grammkalorien pro Gramm Schwefel. Sie sind für die beiden Teile der Dunkelreaktion experimentell bestimmt; der Wert für die beim Lichtprozess aufgenommene latente Wärme ist die Summe der bei der Gegenreaktion im Dunkeln insgesamt abgegebenen Wärme. Die Zahlenwerte gründen sich auf folgende Bestimmungen:

Für die Umwandlung von amorphem, unlöslichem Schwefel (S_μ) in rhombischen bei gewöhnlicher Temperatur kommen bei kritischer Sichtung der vorliegenden Messungen nur die Werte von Petersen[1]) und v. Wartenberg[2]) in Betracht. Petersen löste rhombischen und durch Extraktion gereinigten amorphen unlöslichen Schwefel in flüssigem Brom und fand aus der Differenz der Wärmetönungen als Umwandlungswärme der Reaktion $S_\mu \rightarrow S_{\text{rhomb.}}$:

$$+ 910\ (\pm 22)\ \text{g-kal. pro g-Atom}\ S.$$

Die Differenz der Bildungswärmen von Cu_2S aus S_μ und $S_{\text{rhomb.}}$ ergibt nach v. Wartenberg für dieselbe Umwandlungswärme den allerdings weniger genauen Wert:

$$+ 720\ (\pm 190).$$

Die beiden Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein und sind auf durchaus verschiedenem Wege gewonnen. Mit Berücksichtigung der Genauigkeiten ergibt sich als Mittel:

$$+ 900\,\text{g-kal. pro g-Atom}\ S\ (32\,\text{g}) = + 28{\cdot}1\,\text{g-kal. pro g}\ S.$$

Aus Messungen von Verbrennungswärmen hat J. Thomsen[3]) eine grössere Zahl (2010 g-kal. pro g-Atom S) abgeleitet, die jedoch höchstens hinsichtlich der Grössenordnung Beachtung verdient, da sie aus der Differenz mehrerer, im Vergleich zu ihr grosser Zahlen entstanden ist,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 611 (1891).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 446 (1909).
[3]) Thermochem. Unters. 1906, S. 141.

und man bei der Bestimmung der Verbrennungswärme des Schwefels wegen des entstehenden SO_3 keine grosse Genauigkeit erreichen kann[1]. Schliesslich ist auch der von Thomsen untersuchte „amorphe“ Schwefel nicht genügend charakterisiert; wahrscheinlich war neben dem unlöslichen auch löslicher amorpher Schwefel anwesend.

Gänzlich unaufgeklärt sind die Versuchsresultate von Berthelot[2], nach denen man annehmen müsste, dass mit dem Übergang von S_μ in $S_{\text{rhomb.}}$ bei Zimmertemperatur keinerlei Erwärmung oder Abkühlung verbunden ist. Berthelot fand, indem er Schwefelwasserstoff und Alkohol zur Beschleunigung der Umwandlung anwandte, bei einem 35 Minuten dauernden Kalorimeterversuche für die Umwandlung von unlöslichem in löslichen amorphen Schwefel eine Wärmeentwicklung von 2·7 g-kal. pro Gramm. Da der Temperaturanstieg im Kalorimeter nur 0·096° betrug, ist die Genauigkeit des Resultates gering. Für die Umwandlung des entstandenen amorphen löslichen Schwefels in rhombischen ergab sich aus der Differenz der Lösungswärmen in Schwefelkohlenstoff eine Wärmeabsorption von 2·6 g-kal. pro Gramm, während man erwarten sollte, dass eine Wärmeentwicklung stattfinden würde gleich der Summe der Erstarrungswärme des löslichen flüssigen Schwefels zu monoklinem und der Umwandlungswärme des monoklinen in den rhombischen Schwefel. Die Lösungswärme des $S_{\text{rhomb.}}$ in Schwefelkohlenstoff bei 18·5° war —12·8 (± 1·0) g-kal. pro Gramm.

Ich habe einen Teil dieser Versuche in etwas veränderter Weise wiederholt und bin zu ganz andern Resultaten gekommen. Der merkwürdigste Punkt ist bei Berthelot, dass der amorphe lösliche Schwefel (S_λ), wie er als erste Umwandlungsstufe aus dem S_μ entsteht, eine grössere negative Lösungswärme haben soll als der rhombische Schwefel, in den er sich freiwillig umwandelt. Um das nachzuprüfen, wurde die Lösungswärme beider Modifikationen in Schwefelkohlenstoff mit dem Eiskalorimeter neu bestimmt.

Der rhombische Schwefel, aus Benzol feinpulverig umkristallisiert und durch Erwärmen getrocknet, war frei von S_μ und Lösungsmittel. Der lösliche amorphe Schwefel wurde in der Form von plastischem Schwefel untersucht, also in Anwesenheit von beigemengtem S_μ, dessen Menge nach mehrfachem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff am Schlusse des kalorimetrischen Versuches durch Wägung bestimmt werden konnte. Die Darstellung des plastischen Schwefels geschah durch Abschrecken von hocherhitztem flüssigem Schwefel in gekühltem Alko-

[1] M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 422 (1881).
[2] Compt. rend. **70**, 941 (1870); Ann. Chim. Phys. [4] **26**, 462 (1872).

hol. Das Präparat hatte die Form dünner Fäden (Durchmesser < 0.5 mm), die in kleine Stückchen zerschnitten wurden und sich schnell vollständig extrahieren liessen.

Das Eiskalorimeter war nach frühern Erfahrungen angeordnet[1]). Als Äquivalent der 15°-Kalorie gilt nach Behn[2]) eine die Saugspitze passierende Quecksilbermenge von 0·01546 g. In das innere Kalorimeterrohr wurde ein herausnehmbares Reagensrohr als Reaktionszelle mit der abgewogenen Schwefelmenge eingesetzt und der äussere enge Zwischenraum mit Alkohol ausgefüllt. Ein Glasstab mit Glasschaufel rotierte als Rührer im Innern mit einer Umdrehung pro Sekunde, betrieben durch eine kleine Wasserturbine und ein Stufenrad. Das Lösungsmittel (20 ccm Schwefelkohlenstoff) wurde vor dem Versuche in einer Pipette, die mit einem Mantel von gestossenem Eis umgeben war, auf 0° abgekühlt.

Ausser dem unvermeidlichen, aber mit grosser Sicherheit bestimmbaren „Gang" des Quecksilbers im Kalorimeter, war der Erwärmungsfehler zu korrigieren, der bei der Einführung des Lösungsmittels entstand und sich aus mehrern Sonderversuchen ohne Schwefel als hinreichend konstant ergab. Die Genauigkeit der Methode, die durch diese Korrektion beschränkt wurde, genügte vollständig für den vorliegenden Zweck. Die Versuchsdauer betrug 30—45 Minuten. Die Resultate sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Das Vorzeichen + in der vierten Spalte bedeutet, dass Quecksilber ausgestossen, also durch den Vorgang im Innern Wärme verbraucht wurde. Das Mittel aus Nr. 4 und 5 ist nach dem durch die angewandten Schwefelmengen gegebenen „Gewichte" der beiden Versuche gebildet.

Tabelle 10.

Nr.	Substanz	Menge	korrig. *Hg*	Lösungswärme (g-kal. pro g)	
1	rhomb. *S*	1·718	+ 0·3288	— 12·38	— 12·3 (± 0·5)
2	„ „	2·349	+ 0·4411	— 12·14	
3	„ „	2·296	+ 0·4385	— 12·36	
4	lösl. amorph. *S*	0·902	+ 0·0079	— 0·57	— 1·0 (± 0·4)
5	„ „ „	2·550	+ 0·0430	— 1·09	

Die Lösungswärme des rhombischen Schwefels stimmt mit dem von Berthelot gefundenen Werte (— 12·8 ± 1·0) überein. Für den löslichen amorphen Schwefel dagegen fand Berthelot in einer komplizierteren Versuchsanordnung — 15·4; wahrscheinlich haben dort wegen

[1]) A. Wigand, Diss. Marburg 1905; Ann. d. Phys. [4] **22**, 64 (1907); Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsb. phys.-chem. Mess. 1910, S. 330.

[2]) Ann. d. Phys. [4] **16**, 653 (1905).

der gleichzeitigen Anwesenheit von Schwefelwasserstoff und Alkohol unübersehbare Vorgänge stattgefunden.

Wir können die neu gefundenen Zahlen kontrollieren, indem wir uns für 1 g Schwefel den folgenden Kreisprozess bei 0° durchgeführt denken, wobei die Summe der Wärmetönungen Null wird:

$$\underset{\text{(gelöst in } CS_2)}{S_\lambda} \xrightarrow{+12\cdot3} S_{\text{rhomb.}} \xrightarrow{-2\cdot4} S_{\text{monokl.}} \xrightarrow{-8\cdot9} \underset{\text{(ungelöst)}}{S_\lambda} \xrightarrow{-1\cdot0} \underset{\text{(gelöst in } CS_2)}{S_\lambda}.$$

Die Umwandlungswärme $S_{\text{monokl.}} \rightarrow S_{\text{rhomb.}}$ wurde von Brönsted[1]) bei 0° mit dem Eiskalorimeter zu $+ 2\cdot4$ g-kal. pro Gramm Schwefel bestimmt.

Die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels ($S_{\text{monokl.}} \rightarrow S_\lambda$) ist beim Schmelzpunkt (119°) nach meinen frühern Versuchen: $\lambda_{119^0} = - 10\cdot4$. Sie reduziert sich bei 0° durch Berücksichtigung der Differenz der spezifischen Wärmen des monoklinen und des löslichen flüssigen Schwefels (S_λ) auf $- 8\cdot9$. Bei dieser Berechnung liegen folgende Werte für die spezifischen Wärmen zugrunde:

flüssiger S	116 bis 136°	0·232	*Classen*[2])
„ „	119 „ 147°	0·234	*Person*[3])
	$C''_{119^0} =$	0·230	
monokl. S	0 bis 33°	0·177	*Wigand*[4])
„ „	0 „ 52°	0·181	„
„ „	2 „ 43°	0·179	*Nernst*[5])
	$C'_{119^0} =$	0·217	
	$C'' - C' =$	0·013	

$$\lambda_{119^0} = \lambda_{0^0} - 119\,.\,(C'' - C')\,,$$
$$\lambda_{0^0} = -10\cdot4 + 119\,.\,0\cdot013 = -8\cdot9.$$

Mit der begründeten Annahme, dass die verschiedenen Modifikationen identische Lösungen ergeben, folgt also aus der Differenz der Lösungswärmen für die Umwandlung von S_λ in $S_{\text{rhomb.}}$ dieselbe Wärmetönung, wie sie aus den direkten Messungen hervorgeht.

Bei der Kontrollierung unserer Versuchsresultate durch den Kreisprozess ist angenommen, dass die Trennung des homogenen plastischen Schwefels in S_λ und S_μ nicht mit einer merklichen Entmischungswärme

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 374 (1906).

[2]) Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. **6**, 115 (1888).

[3]) Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 295 (1847); Pogg. Ann. **74**, 409 u. 509 (1849).

[4]) Preisschr. d. batav. Ges. in Rotterdam **1906**, S. 28 u. Tafel; Ann. d. Phys. [4] **22**, 64 (1907).

[5]) W. Nernst, F. Koref u. F. A. Lindemann, Ber. d. d. chem. Ges. **1910**, 247.

verbunden ist. Umgekehrt lässt sich aus dem Kreisprozesse, in dem die neu bestimmten Lösungswärmen von $S_{\text{rhomb.}}$ und S_λ in Schwefelkohlenstoff zusammen mit den beiden Umwandlungswärmen gerade Null ergeben, schliessen, dass bei der Bildung und Zerstörung einer homogenen Lösung aus den beiden Komponenten S_λ und S_μ nur eine verschwindend kleine Wärmetönung mitspielt; das ist umso wahrscheinlicher, als schon die Lösungswärme des S_λ in Schwefelkohlenstoff recht klein ist (— 1·0 g-kal. pro g).

Für einige andere Lösungsmittel ausser Schwefelkohlenstoff hat Pickering[1]) die Lösungswärme des rhombischen Schwefels bestimmt. Uns interessieren hier die folgenden Werte:

		A	$A_{\text{korr.}}$
CS_2	— 469 g-kal. pro g-Atom =	— 14·7 g-kal. pro g $S_{\text{rhomb.}}$	— 12·3
CCl_4	— 624	— 19·5	— 16·4
C_6H_6	— 690	— 21·6	— 18·1

Wie der Autor selbst angibt, sind diese Messungen nicht sehr genau wegen der Flüchtigkeit der Substanzen und der Ungenauigkeit, mit der ihre spezifischen Wärmen bekannt waren. Indem der von Berthelot und mir gefundene Wert — 12·3 für Schwefelkohlenstoff als richtig angenommen wurde, sind in der letzten Spalte ($A_{\text{korr.}}$) die Pickeringschen Zahlen um 16 % verkleinert worden[2]).

Entsprechend dem verschiedenen Werte der Lösungswärme muss die Arbeitsleistung des Lichtes beim Ausfällen des S_μ aus der Lösung verschieden sein; denn nach dem Schema des Kreisprozesses auf S. 461 ist die für 1 g ausgefällten S_μ aufgewandte Umwandlungsarbeit gleich der Summe der Umwandlungswärme für die Reaktion $S_\mu \rightarrow S_{\text{rhomb.}}$ und der Lösungswärme des $S_{\text{rhomb.}}$:

$$28{\cdot}1 + A_{\text{korr.}} = 15{\cdot}8 \text{ g-kal. pro g } S_\mu \text{ für } CS_2$$
$$11{\cdot}7 \quad CCl_4$$
$$10{\cdot}0 \quad C_6H_6.$$

Ist der Absolutwert der Lösungswärme für ein bestimmtes Lösungsmittel grösser als für ein anderes, so hat das Licht für die gleiche Menge des ausgeschiedenen Lichtproduktes weniger Arbeit zu leisten; bei gleicher absorbierter Lichtmenge wird also die Menge des Lichtproduktes mit zunehmender Lösungswärme wachsen. Dies stimmt überein mit dem experimentellen Befund, wie bereits in dem Abschnitt über den spezi-

[1]) Journ. chem. Soc. 53, 865 (1888).

[2]) Auch J. N. Brönsted (Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 377 (1906) hat kleinere Werte für die Lösungswärme des $S_{\text{rhomb.}}$ gefunden (Benzol: 667, Chloroform 640); Pickering fand für Chloroform: 697.

fischen Einfluss des Lösungsmittels ausgeführt wurde (S. 457). Für Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bestätigt sich sogar die quantitative Beziehung, dass die in der gleichen Zeit aufgespeicherte Energie E gleich ist dem Produkt aus der ausgeschiedenen Menge S_μ und der mit der Lösungswärme berechneten Umwandlungsarbeit (vgl. Tabelle 9):

$$E = [S_\mu]'.(28\cdot1 + A_{\text{korr.}}).$$

Die Absorptionsverhältnisse sind demnach in Tetrachlorkohlenstoff- und Benzollösungen gleich. Für Schwefelkohlenstoff war die Zersetzung des Lösungsmittels durch das Licht störend, so dass eine grössere Abweichung von der quantitativen Beziehung stattfindet.

b) Der Ausnutzungsfaktor der Strahlungsenergie.

Die Energiebilanz des photochemischen Umsatzes in einer Schwefellösung lässt sich auf einigen Umwegen und mit Einführung von vereinfachenden Annahmen berechnen. Das Resultat hat jedoch nur orientierenden Wert und wird nicht viel mehr Genauigkeit beanspruchen können, als in der Grössenordnung richtig zu sein.

Die Berechnung des Ausnutzungsfaktors der Strahlungsenergie bei einer bestimmten photochemischen Umwandlung hat zur Voraussetzung, dass die chemisch umgewandelte Lichtenergie einen konstanten Bruchteil der gesamten absorbierten Lichtenergie ausmacht. Wie Weigert[1]) für Anthracen gefunden hat, ist dieser Faktor bei einer und derselben Lichtreaktion unabhängig von den speziellen Versuchsbedingungen. Voraussichtlich werden sich später, wenn mehrere Fälle studiert sind, Beziehungen von allgemein gültigem Inhalt zwischen dem Ausnutzungsfaktor, der Temperatur und der Wellenlänge feststellen lassen[2]).

Nachdem im vorigen Abschnitte die Umwandlungsarbeit bestimmt worden ist, die bei der Ausscheidung von 1 g S_μ durch das Licht geleistet wird, sind für die weitere Berechnung die Beträge der auffallenden und der absorbierten Lichtenergie in absolutem Masse auszuwerten.

Nach der Photometrierung der Heraeusschen Quecksilberlampe durch Küch und Retschinski[3]) entsprechen den bei meinen Versuchen eingehaltenen Bedingungen (169 Watt, 50·6 Volt) 193 *HK* für die sichtbare Strahlung; die Annahme, dass für beide Lampen bei gleicher Wattzahl und Spannung die gleiche Helligkeit herrschte, trifft

---

[1]) Chem. Ber. **42**, 850 u. 1783 (1909); Jahrb. f. Photogr. 1909, S. 109.
[2]) Vgl. E. Warburg, Verh. d. Physik. Ges. **9**, 753 (1907); **11**, 654 (1909).
[3]) Ann. d. Phys. **20**, 563 (1906).

jedenfalls nicht genau zu, da die Dimensionen des Leuchtrohrs bei Küch und Retschinski etwas grösser waren.

Den Absolutwert der sichtbaren strahlenden Energie der Hefnerlampe hat K. Ångström[1]) bestimmt: 1 Meterkerze $= 20{\cdot}6 \,.\, 10^{-8} \frac{\text{g-kal}}{\text{sec.qcm}}$. Diese Zahl gilt nur für die der Hefnerlampe eigene spektrale Energieverteilung, die von demselben Autor absolut gemessen worden ist.

Für die Heraeussche Quecksilberlampe hat E. Ladenburg[2]) die Verteilung der Energie im sichtbaren und ultravioletten Spektrum mit der Thermosäule relativ gemessen. Die untersuchte Lampe war ein älteres Modell als die von mir benutzte. Sie brannte mit fast derselben Wattbelastung (2 Amp. $\times$ 85 Volt $=$ 170 Watt) und hatte daher wohl angenähert die gleiche Energieverteilung; nach Küch und Retschinsky ändert sich dieselbe mit der Wattbelastung.

Durch die Untersuchungen von Langley[3]) am Sonnenspektrum ist die Helligkeitsverteilung bei gleichem Energiebetrag für die verschiedenen Wellenlängen bekannt; die Photometrierung geschah hier nach der Sehschärfenmethode (Weber). Man wird also für eine beliebige Lichtquelle, deren Energieverteilung bekannt ist, durch Multiplikation der Energiewerte für die einzelnen Wellenlängen mit den Langleyschen Zahlen die Helligkeitskurve finden können.

Mittels eines graphischen Verfahrens liess sich nun auf Grund der Messungen von Ångström, Ladenburg und Langley der absolute Energiewert für die sichtbare Strahlung von einer Meterkerze der Quecksilberlampe folgendermassen berechnen: Auf Koordinatenpapier wurde die Ångströmsche Energiekurve und die Ångström-Langleysche Helligkeitskurve der Hefnerlampe über gemeinsamer Wellenlängenabszisse eingetragen; die durch Auszählung bestimmten Integrale sind gleich $20{\cdot}6 \,.\, 10^{-8} \frac{\text{g-kal}}{\text{sec.qcm}}$ und 1 Meterkerze. Für die Quecksilberlampe ergab die Ladenburgsche Energiekurve mit Langleys Zahlen die Helligkeitskurve, zunächst in willkürlichem Masse. Der Massstab dieser Helligkeitskurve konnte dann so geändert werden, dass ihr ausgezähltes Integral gleich dem für die Hefnerlampe wurde. Bei gleicher Wellenlänge kann für verschiedene Lichtquellen die Energie der Hellig-

[1]) Nov. Act. Reg. Soc. Upsal. [3] **20**, (1903, 1904); Physik. Zeitschr. **5**, 456 (1904).

[2]) Physik. Zeitschr. **5**, 527 (1904).

[3]) Vgl. E. Liebenthal, Prakt. Photometrie 1907, S. 63.

keit proportional gesetzt werden; nach Hertzsprung[1]) und Köttgen[2]) ist diese Beziehung für Sonne und Hefnerlampe gut erfüllt. Der Massstab zur Einzeichnung der Energiekurve der Quecksilberlampe in das Koordinatensystem der Hefnerlampe ergibt sich demnach aus dem Verhältnisse der Ordinaten der beiden Helligkeitskurven und der Ordinate der Energiekurve der Hefnerlampe bei einer bestimmten, passend gewählten Wellenlänge. Das Verhältnis des Integrals der so gezeichneten Energiekurve zum Integral der Energiekurve der Hefnerlampe gestattete schliesslich, mit der Ångströmschen Zahl den Absolutwert der sichtbaren Strahlungsenergie der Quecksilberlampe zu berechnen. Das Resultat ist:

$$1 \text{ Meterkerze} = 2{\cdot}80\,.\,10^{-8}\,\frac{\text{g-kal}}{\text{sec}\,.\,\text{cm}^2}.$$

Die sichtbare Strahlung der Hefnerlampe enthält also bei gleicher Lichtstärke 7·4mal so viel Energie wie die der Quecksilberlampe, was dadurch verständlich wird, dass das Energiemaximum der Quecksilberlampe im Gelbgrün fast mit dem Maximum der Lichtempfindlichkeit des Auges zusammenfällt, während für die Hefnerlampe die Energie im Rot am grössten ist.

Da die Helligkeit oberhalb eines geringen Grenzwertes bei bestimmter Wellenlänge der Strahlungsenergie proportional ist[3]), und die durchgeführte Berechnung auch von der Ladenburgschen Lampe mit ähnlicher Lichtstärke ausging, so wird die Energie der sichtbaren Strahlung der Quecksilberlampe bei 193 *HK* in 1 m Entfernung:

$$193\,.\,2{\cdot}80\,.\,10^{-8} = 5{\cdot}41\,.\,10^{-6}\,\frac{\text{g-kal}}{\text{sec}\,.\,\text{cm}^2}.$$

Mit dieser Zahl liess sich die Energie der ultravioletten Strahlung der Quecksilberlampe aus den Flächen des sichtbaren und des ultravioletten Teils der Ladenburgschen Kurve berechnen.

Für die speziellen Bedingungen der vorliegenden Versuche war im Ultraviolett die Absorption des Glases zu berücksichtigen, die bei der benutzten Glassorte und Schichtdicke durch die Messungen von Krüss[4]) gegeben ist. Ferner tritt infolge der Reflexion beim Durchgang durch die verschiedenen Medien des Lichtwegs eine Schwächung des gesamten Lichts ein, die sich aus den Brechungskoeffizienten nach

[1]) Physik. Zeitschr. **5**, 34 (1904).
[2]) Wied. Ann. **53**, 809 (1894).
[3]) E. Liebenthal, E. Hertzsprung, loc. cit.
[4]) Zeitschr. f. Instrumentenk. 1903, S. 197 u. 229.

einer Formel von Fresnel zu 5 % berechnen liess. Da die Brechungskoeffizienten von Benzol und Glas annähernd gleich sind, konnte das auffallende Licht gleich dem eindringenden gesetzt werden.

Der Absolutwert der gesamten Strahlungsenergie, von der die bestimmte bestrahlte Oberfläche der Lösung in der Zelle A bei der eingehaltenen Entfernung von der Lampe getroffen wurde, war: $0{\cdot}179 \frac{\text{g-kal}}{\text{sec}}$.

Der in einer Schwefel-Benzollösung von 1·17 g Schwefel in 100 ccm und der Schichtdicke 10 mm absorbierte Bruchteil der gesamten eindringenden Energie wurde nach meinen Absorptionsmessungen und der Ladenburgschen Energiekurve berechnet. Die violetten Linien 405 und 408 $\mu\mu$ waren zu 22 %, die ultravioletten 365 und 313 $\mu\mu$ ganz absorbiert. Der Faktor der Schwächung durch das Glas betrug 0·99 für 365 $\mu\mu$ und 0·56 für 313 $\mu\mu$; die kurzwelligern Linien wurden nicht mehr durchgelassen.

Ausser der spektralen Absorption findet, nachdem die Lösung durch das Licht getrübt worden ist, noch eine Schwächung des Lichts durch diffuse Reflexion und Absorption an den S_μ-Teilchen statt, die nicht genau berücksichtigt werden kann. Ein Teil der zerstreuten Strahlung bleibt in der Flüssigkeit zur chemischen Wirkung verfügbar. Nach den spektrophotometrischen Messungen mit der getrübten Lösung (S. 459) wird man sich nicht allzu weit von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt, dass etwa die Hälfte der Energie infolge der Trübung verloren geht.

Die absorbierte Energie ist alsdann: $0{\cdot}020 \frac{\text{g-kal}}{\text{sec}}$.

Der Lichteffekt in einer Benzollösung von etwa der gleichen S_λ-Konzentration und Schichtdicke wie bei den Absorptionsmessungen ist für das Anfangsstadium nach Versuch 41 (Tabelle 4) in 60 Minuten: $[S_\mu]' = 0{\cdot}0704$, das sind 0·0176 g S_μ in dem benutzten Versuchsquantum von 25 ccm. Daraus folgt, mit der Umwandlungsarbeit für 1 g S_μ in Benzollösung (S. 45) und dem Werte der absorbierten Energie, der Ausnutzungsfaktor:

$$\frac{\text{aufgespeicherte Energie}}{\text{absorbierte Energie}} = 0{\cdot}0024.$$

Dieser Wert von 2·4 ‰ dürfte jedenfalls in der Grössenordnung richtig sein. Für Anthracenlösungen fand Weigert[1]) einen grössern Ausnutzungsfaktor von 4·5 %; die aufgespeicherte Energie wurde hier

[1]) Chem. Ber. **42**, 850 u. 1783 (1909); Jahrb. f. Photogr. 1909, S. 109.

nicht kalorimetrisch gemessen, sondern thermodynamisch aus Konzentrationsänderungen errechnet; die direkte Bestimmung ergab nach einer gelegentlichen Bemerkung Weigerts[1]) einen mit der Berechnung übereinstimmenden Wert. Als untere Grenze für Anthracen hat Byk[2]) den Ausnutzungsfaktor zu 1 ‰ geschätzt.

Zusammenfassung.

1. Die Umwandlung des löslichen Schwefels (S_λ) in den unlöslichen (S_μ) ist eine umkehrbare Lichtreaktion und führt zu einem wahren photochemischen Gleichgewichte. Dies wurde sowohl für Schwefellösungen wie für flüssigen Schwefel experimentell begründet.

2. Die Beeinflussung der Dunkelreaktion $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ durch den Zustand des S_μ und verschiedene äussere Faktoren wurde untersucht.

3. Die Entstehung von kolloidalem S_μ bei Belichtung von Schwefellösungen wurde im Ultramikroskop verfolgt.

4. Zur quantitativen Trennung des kristalloiden und kolloiden Schwefels in einer belichteten Lösung wurde eine Methode mit fraktionierter Fällung des S_μ ausgebildet.

5. Der Einfluss der wichtigsten Faktoren (Konzentration von S_λ, Temperatur, Rührung, Kataphorese, Volumen, bestrahlte Fläche, Lösungsmittel) auf das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit von Schwefellösungen im Licht wurde untersucht und die Ursachen für die Gestalt der Kurven des Reaktionsverlaufs diskutiert.

6. Für flüssigen Schwefel liess sich durch neue Versuche nach der Gefrierpunktsmethode die Verschiebung des Dunkelgleichgewichts durch Belichtung und der nachher im Dunkeln erfolgende Rückgang auf den Anfangszustand bestätigen.

7. Die Lichtabsorption in Schwefellösungen und im flüssigen Schwefel wurde mit Spektrophotometer und Spektroskop im sichtbaren Spektrum und im Ultraviolett bestimmt.

8. Die Neubestimmung der Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff mit dem Eiskalorimeter ergab für rhombischen Schwefel — 12·3 und für löslichen amorphen Schwefel — 1·0 g-kal. pro Gramm.

9. Die Umwandlungsarbeit des Lichts bei der Fällung von S_μ aus einer Schwefellösung wurde für Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol berechnet. Bei Ausfällung von 1 g S_μ aus einer Schwefelkohlenstofflösung durch das Licht werden 15·8 g-kal. chemisch aufgespeichert.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 662 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 465 (1908).

10. Zwischen dem spezifischen Einfluss des Lösungsmittels auf die Lichtreaktionsgeschwindigkeit und der Lösungswärme von rhombischem Schwefel für das betreffende Lösungsmittel ergab sich ein quantitativer Zusammenhang.

11. Der Ausnutzungsfaktor der absorbierten Strahlungsenergie wurde zu 2·4 Promille berechnet.

Die Ausführung dieser Untersuchungen geschah in den Physikalischen Instituten zu Halle und Dresden. Den Herren Geheimrat Dorn und Geheimrat Hallwachs bin ich für ihr Wohlwollen und die reiche Unterstützung durch Gewährung der Mittel zu grossem Danke verpflichtet.

Halle a. S., am 6. Februar 1911.

Photochemische Studien.

II. Über die Klassifikation der Lichtreaktionen.

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 2 Tafeln auf einem Ausschlagblatt.)

(Eingegangen am 10. 3. 11.)

Seit einiger Zeit verfolgte mich der Gedanke, das vorhandene experimentelle Material über die Lichtreaktionen auf übersichtliche Weise in ein geordnetes System zu bringen, und dadurch einerseits das Studium dieses Gebietes und anderseits das Aufsuchen neuer Reaktionen für die Untersuchung zu erleichtern.

Am einfachsten schien es, an dieses Problem auf die Weise heranzutreten, dass man sich eine Reihe von Tabellen, in denen die charakteristischen Eigenschaften jeder experimentell untersuchten Reaktion zusammengestellt sind, herstellt und nach diesen Eigenschaften die Klassifikation durchführt. Diese Methode hat sich als eine sehr schwierige und zeitraubende erwiesen und musste verlassen werden.

Nun schlug ich den umgekehrten Weg ein.

Ich stellte mir die Aufgabe, von irgendwelchen Grundeigenschaften der Lichtreaktionen ausgehend, ein künstliches System aufzubauen und in dasselbe die bekannten Fälle einzureihen zu versuchen.

Dieser Weg führte mich auch zum gewünschten Ziele.

Es hat kein Interesse, den langen schwierigen Weg, den meine Gedanken, bis der Endpunkt erreicht worden war, durchgemacht hatten, hier niederzuschreiben, sondern ich gehe direkt zu der Beschreibung der von mir ausgearbeiteten Klassifikation der Lichtreaktionen über.

Die Klassifikation basiert auf folgenden zwei Grundeigenschaften der Lichtreaktionen: Die erste besagt uns, dass die Lichtreaktionen stationäre Vorgänge sind, d. h. solche, die nur während des Zuflusses der strahlenden Energie stattfinden; wird der Energiestrom unterbrochen, hört auch die Reaktion auf.

Die zweite Eigenschaft ist die, dass der Mechanismus der Lichtreaktionen ein ganz verschiedener von den gewöhnlichen Dunkelreak-

tionen ist. Daraus folgt das dritte Grundgesetz[1]), das folgendermassen lautet: Die Eigenschaften eines chemischen Prozesses im Lichte summieren sich aus den Eigenschaften des reinen Lichtvorgangs und der Dunkelreaktion. Das dritte Grundgesetz wird auch als das Additivitätsgesetz bezeichnet. Als das charakteristischste Unterschiedsmerkmal der beiden Arten der Reaktionen, ist der Temperaturkoeffizient zu nennen; bei den Lichtreaktionen ist er bekanntlich sehr klein[2]).

Die ganze Klassifikation ist in zwei Teile geteilt. Zu dem ersten gehören die irreversiblen Vorgänge und zu dem zweiten die reversiblen. Im ersten Teile spielt die Hauptrolle das Additivitätsgesetz und im zweiten die Stationarität. Gehen wir nun zu der detaillierten Beschreibung des ersten Teils, der in der Tafel I schematisch wiedergegeben ist, über.

Als Ausgangspunkte der Klassifikation der irreversiblen Lichtreaktionen sind folgende drei einfachsten Typen derselben gewählt worden. Zu dem ersten Typus A_I gehören die sogenannten reinen „photokatalytischen“ Reaktionen; das sind Vorgänge, die nur im Lichte stattfinden und keine Dunkelreaktion und keine Nachwirkung ergeben. Beim Verdunkeln hört die Reaktion auf.

Die andere Modifikation A_{II} desselben Typus unterscheidet sich von der ersten nur insofern, dass sie auch im Dunkeln mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Beim Belichten erfolgt eine Änderung der Geschwindigkeit, die sich gleich der Summe der Dunkel- und reiner Lichtgeschwindigkeit erweist; der Mechanismus der beiden Vorgänge ist verschieden. Beim Verdunkeln schreitet die Reaktion mit der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion fort. Die Geschwindigkeit der Lichtreaktion wird durch die absorbierte Lichtmenge reguliert. (Zweites Grundgesetz[1]).)

Als zweiter Typus B ist die reine „photochemische Katalyse“ gewählt worden. Dieselbe besteht darin, dass eine Reaktion, wie im Dunkeln, so auch im Lichte nicht stattfindet. Werden aber zu derselben minimale Mengen bestimmter Stoffe zugesetzt, so erhält die Reaktion im Lichte eine bestimmte Geschwindigkeit, die von der vom Katalysator absorbierten Lichtenergie abhängt und einen kleinen, für die Lichtreaktionen charakteristischen Temperaturkoeffizienten ergibt. Beim Verdunkeln schreitet die Reaktion nicht weiter fort.

Und endlich zum dritten Typus C ist die Erscheinung der soge-

---

[1]) J. Plotnikow, Photochemie, S. 71. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1910.

[2]) Ebenda S. 115. Siehe auch J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1911.

nannten „photochemischen Nachwirkung“ gewählt worden. Diese besteht darin, dass ein Vorgang, weder beim Belichten, noch im Dunkeln stattfindet. Nach dem Zusatz minimaler Mengen bestimmter Stoffe erfolgt eine Reaktion. Beim Verdunkeln schreitet diese Reaktion mit „derselben“ Geschwindigkeit wie im Lichte weiter fort Diese Erscheinung hat den Namen der photochemischen Nachwirkung erhalten und wird folgendermassen erklärt: Die zugesetzten Stoffe erleiden unter der Einwirkung des Lichtes derartige Veränderungen, dass sie Dunkelkatalysatoren für diese Reaktion bilden; die durch sie hervorgerufene Reaktion ist eine reine Dunkelreaktion mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Falls der gebildete Katalysator sich mit der Zeit nicht zersetzt, so spielt schon die weitere Belichtung keine Rolle, und deshalb schreitet die Reaktion nach dem Verdunkeln mit derselben Geschwindigkeit wie im Lichte fort.

Für diese drei Grundtypen können folgende experimentell untersuchte Beispiele vorgeführt werden.

Als Beispiel für den Typus A_I kann die Reaktion des Ausbleichens der Farbstoffe in dünnen Kollodiumhäutchen [Lasareff[1])] dienen. Diese Reaktion beruht auf einer Oxydation der Farbstoffe; sie erfolgt nur im Lichte und ergibt alle charakteristischen Eigenschaften einer reinen Lichtreaktion. Ihre Geschwindigkeit ist proportional der absorbierten Lichtmenge, und der Temperaturkoeffizient[2]) ist sehr klein.

Als Beispiel für A_{II} können folgende Reaktionen dienen: Die Zersetzung des gasförmigen Jodwasserstoffs (Bodenstein[3]), Oxydation des Jodwasserstoffs in der wässerigen Lösung (Plotnikow[4]) und die Oxydation des Chinins durch Chromsäure [Goldberg[5]), Luther und Forbes[6])]. Alle drei Reaktionen besitzen eine Dunkelreaktion, ergeben aber keine Nachwirkungserscheinungen. Die Mechanismen der Dunkel- und der Lichtreaktionen haben sich als verschieden erwiesen.

Als Beispiel für den zweiten Haupttypus B der reinen photochemischen Katalyse kann die bekannte Edersche Lösung dienen. Diese besteht aus Sublimat und Ammoniumoxalat ($HgCl_2 + NH_4C_2O_4$). Winther[7]) hat gezeigt, dass diese Reaktion lichtunempfindlich ist und nur in Gegen-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **24,** 661 (1907).

[2]) Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten siehe J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1911.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13,** 56 (1894); **22,** 523 (1897); **61,** 447 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58,** 214 (1907); **64,** 215 (1908).

[5]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **4,** 61 (1906).

[6]) Journ. Amer. Soc. **31,** 770 (1909).

[7]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8,** 197, 237 (1910).

wart von Eisensalzen ($FeCl_3$) mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Minimale Mengen des $FeCl_3$, die gewöhnlich als Verunreinigung in den beiden Salzen sich befinden, genügen, um die Reaktion hervorzurufen. Im Dunkeln findet die Reaktion nicht statt. Der Temperaturkoeffizient ist sehr klein.

Als zweites Beispiel kann die Ozonzersetzung im sichtbaren Teil des Spektrums in Gegenwart des Chlors als Katalysator angeführt werden (Weigert[1]). Die Reaktion geht mit einer Geschwindigkeit vor sich, die der von Chlor absorbierten Lichtenergie proportional ist, und besitzt einen kleinen Temperaturkoeffizienten. Man muss bemerken, dass das eben Gesagte nur für tiefe Temperaturen gilt, weil bei höhern Temperaturen Ozon sich auch im Dunkeln mit messbarer Geschwindigkeit zersetzt.

Und endlich für den dritten Haupttypus C der Nachwirkungserscheinung kann die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds im Lichte beim Zusatz des gelben und roten Blutlaugensalzes als Beispiel dienen (Kistiakowsky[2]). Bei Abwesenheit dieser Katalysatoren findet die Reaktion weder im Dunkeln, noch im Lichte statt. Bei Gegenwart derselben verläuft die Reaktion im Lichte und im Dunkeln (nach dem vorherigen Belichten) mit derselben Geschwindigkeit und nach derselben Reaktionsgleichung. Die Blutlaugensalze erleiden derartige Veränderungen im Lichte, dass sich Dunkelkatalysatoren bilden, die die Zersetzung hervorrufen. Die weitere Belichtung ist deshalb ohne Einfluss.

Die mannigfaltigen Kombinationen aller dieser drei Haupttypen untereinander umfassen nicht nur alle bekannten experimentell untersuchten Fälle, sondern ergeben eine Reihe neuer, die einer experimentellen Untersuchung noch bedürfen.

Die Kombination $A_I C$ stellt einen Fall dar, bei dem eine photokatalytische Reaktion mit der Nachwirkungserscheinung verbunden ist. Unter der Einwirkung des Lichts findet eine Lichtreaktion statt, bei der unter den Zersetzungsprodukten sich Stoffe befinden, die sich als Dunkelkatalysatoren erweisen und eine Nachwirkung hervorrufen. Somit haben wir hier eine Kombination einer reinen Lichtreaktion und einer Dunkelreaktion. Beim Verdunkeln schreitet diese Reaktion auch im Dunkeln weiter fort, aber mit einer andern Geschwindigkeit, als im Lichte. Als Beispiel kann die Oxydation des Jodoforms angeführt werden (Plotnikow[3]). Die Zersetzung des Jodoforms ist eine reine photo-

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 591 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 431 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 3 u. 4 (1910); **75**, 723 (1911).

katalytische Reaktion, bei der sich Dunkelkatalysatoren bilden, die die Nachwirkung hervorrufen.

Die Kombination $A_{II}C$ ist der eben beschriebenen sehr ähnlich und unterscheidet sich dadurch, dass die photokatalytische Reaktion auch im Dunkeln eine messbare Geschwindigkeit besitzt. Dadurch wird dieser Fall viel komplizierter; die bei der Belichtung sich bildenden dunklen Katalysatoren können einerseits eine neue Dunkelreaktion, nämlich die Nachwirkung, hervorrufen, und anderseits nur die Dunkelreaktionen beeinflussen; es kann aber beides zugleich eintreffen. Somit werden wir hier einen Vorgang haben, der aus einer reinen Lichtreaktion und zweier Dunkelreaktionen zusammengesetzt ist. Als Beispiel kann die Reaktion des Photobromierens der aromatischen Körper dienen (Bruner und Lahocinsky[1]). Alle drei Vorgänge sind verschieden. Diese Reaktion ist aber von diesem Standpunkte aus noch nicht genügend ausführlich untersucht worden, was hauptsächlich durch die experimentellen Schwierigkeiten zu erklären ist.

Die Kombination $A_{I}B$ umfasst die Fälle, bei denen die reine photochemische Katalyse mit einer reinen photokatalytischen Reaktion vereinigt sind. Hier sind verschiedene Variationen möglich; erstens — ein photochemischer Katalysator wird zu der Lichtreaktion zugesetzt und verändert die Geschwindigkeit derselben; zweitens — es kann ein photochemischer Katalysator während der Reaktion sich bilden, und wir haben dann den Fall der photochemischen Autokatalyse; drittens — das Licht wirkt auf die in der Reaktionsmenge sich befindenden Katalysatoren und kann die Geschwindigkeit der Lichtreaktion dadurch auf zweierlei Weise beeinflussen: 1. Wird ein negativer Katalysator zerstört, so haben wir es mit der sogenannten photochemischen Induktion zu tun, die durch Anwachsen der Geschwindigkeit charakterisiert wird. 2. Wird ein positiver Katalysator zerstört, so haben wir den Fall der verzögernden Wirkung des Lichts. Verschiedene Wellenlängen können auf verschiedene Weise auf diese Vorgänge einwirken. Vorläufig sind keine Beispiele für diese Fälle vorhanden.

Eine ähnliche, aber weit kompliziertere Kombination ist die $A_{II}B$. Das Vorhandensein der Dunkelreaktion vergrössert die Zahl der Variationen. Dieselben sind in der Tafel I alle angegeben, und es hat hier wenig Zweck, sie ausführlich nochmals zu behandeln. Als Beispiel kann wieder die Oxydation des Jodwasserstoffs angeführt werden. Es wurden für diese Reaktion Katalysatoren gefunden, die entweder nur die Dunkel- oder nur die Lichtreaktion beeinflussen oder die beiden Vorgänge

[1]) Bull. Acad. Cracovie (1910).

zugleich, aber auf verschiedene Weise, weil ja der Mechanismus der beiden Reaktionen verschieden ist (Plotnikow[1]).

Eine noch kompliziertere Kombination ist die $A_I B A_{II} C$ mit ihren Variationen *a, b, c, d, e, f, g*. Hier gesellt sich noch die Nachwirkungserscheinung zu, und dementsprechend wird die Wirkung der Katalysatoren viel mannigfaltiger.

Manche von diesen Variationen sind auch an einigen Reaktionen geprüft worden, so z. B. an den oben erwähnten Reaktionen der Photobromierung der aromatischen Körner und der Oxydation des Jodoforms. Für die letztere sind Katalysatoren gefunden, die entweder nur die Nachwirkung beeinflussen und die Lichtreaktion unbeeinflusst lassen, oder auf die beiden Vorgänge einwirken (siehe Tafel I).

Für die andern Modifikationen der Kombination $A_{II} B$ sind auch Beispiele bekannt; so z. B. für die Autokatalyse kann die von O. Gros[2]) untersuchte Bildung der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus den Leukobasen herangezogen werden. Der sich bildende Farbstoff erweist sich als ein beschleunigend wirkender Katalysator.

Als Beispiel für die photochemische Induktion können alle Photochlorierungen dienen; der Sauerstoff spielt die Rolle des negativen Katalysators, der im Lichte zerstört wird.

Für die verzögernde Wirkung des Lichts können die Oxydationen von NaS, H_2S, $CuCl$, Benzaldehyd, Pyrogallol usw. als Beispiele angeführt werden [Chastaing[3]), Trautz[4])]. Diese Reaktionen sind von diesem Standpunkt aus noch sehr mangelhaft untersucht.

Die Kombination BC (I, II, III) besitzt noch keine Beispiele. Die Kombination ABC umfasst alle Kombinationen mit ihren Modifikationen und Variationen.

Als sehr komplizierte Kombination im Gebiete der irreversiblen Prozesse kann wohl eine Kombination einer photokatalytischen und einer Dunkelreaktion (eventuell auch einer Lichtreaktion, die aber gegen andere Wellenlängen lichtempfindlich ist) angesehen werden. Diese zwei Reaktionen sind derart voneinander abhängig, dass sie bei Belichtung und nachfolgender Verdunklung gegenüber irgend einer Reaktionskomponente äusserlich den Eindruck eines reversiblen Vorgangs machen. Bisher ist nur ein einziger Fall derartiger sogenannten scheinbaren Gleichgewichte quantitativ untersucht worden, nämlich bei der Kom-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 157 (1901).
[3]) Ann. Chim. Phys. 1877, 145.
[4]) Jahrb. d. Phot. von Eder (1909), 37.

bination der Reaktion der Oxydation des Jodwasserstoffs mit der Reaktion der Oxydation der phosphorigen Säure durch Sauerstoff.

Beim Belichten wird aus Jodwasserstoff Jod frei gemacht, das seinerseits durch die phosphorige Säure absorbiert wird; im Lichte überwiegt der erste Vorgang, im Dunkeln der zweite. Bei intermittierender Belichtung erhalten wir alle äussern Merkmale eines Gleichgewichts (gegenüber Jod) (Luther und Plotnikow)[1]. Da derartige Vorgänge scheinbar sehr verbreitet, sehr wichtig und charakteristisch sind, so ist es zweckmässiger, sie als einen neuen Haupttypus zu behandeln. Bezeichnen wir ihn durch *D*. Als Spezialfall dieses Typus werden wir die photochemische Übertragungskatalyse erhalten. Dieser Fall ist auch an derselben Reaktion experimentell realisiert und quantitativ untersucht worden (Luther und Plotnikow)[1].

Es ist wohl ohne weiteres klar, dass die Kombination *ABCD* die allerkomplizierteste ist. Als Beispiel können die Phototropieerscheinungen genannt werden. Sie sind leider noch zu mangelhaft quantitativ untersucht.

Bei der Beschreibung dieser Klassifikation ist stillschweigend die Annahme gemacht worden, dass alle diese Vorgänge nur in monochromatischem Lichte vor sich gehen. Zieht man aber in den Betrachtungskreis auch das Licht der andern Wellenlängen, so vergrössert sich sofort die Zahl der möglichen Variationen. Denn das Licht von andern Wellenlängen kann auf die photochemischen Katalysatoren eine andere Wirkung ausüben, kann die Nachwirkung beeinflussen und neue Reaktionen hervorrufen, scheinbar photochemisches Gleichgewicht als aus zwei Lichtreaktionen bestehend gestalten usw. usw. Derartige Fälle der kombinierten Wirkung verschiedener Wellenlängen gleichzeitig sind bisher nicht untersucht worden, und deshalb hatte es vorläufig keinen Zweck, die Tafel I durch zahlreiche neue Variationen, die prinzipiell Neues nicht ergeben können, zu überfüllen. Das hätte der Übersichtlichkeit nur geschadet. Anderseits ist die Methode der Zusammenstellung der Kombinationen und Variationen, wie es aus allem oben Gesagten hervorgeht, so einfach, dass sich jeder die notwendigen Variationen für jeden neuen zu untersuchenden Fall leicht zusammenstellen kann. Wie zu ersehen, ergibt auch die Stellung irgend einer Kombination nicht nur Rechenschaft über die Haupteigenschaft einer Reaktion, sondern in Hauptzügen auch die Methode der Untersuchung.

Gehen wir nun zu dem zweiten Teil der Klassifikation über, der die reversiblen Lichtreaktionen behandelt. Alle photochemischen Gleich-

[1] J. Plotnikow, Kinetik d. phot. Reakt. (Mag. Diss.) russ. Moskau (1908); Luther und Plotnikow Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 513 (1908).

gewichte können in zwei Haupttypen getrennt werden; zu dem einen, A_I, gehören solche, bei denen der eine Teil des Gleichgewichts eine reine Lichtreaktion und der andere eine reine Dunkelreaktion darstellt. Die Regulierung des Gleichgewichts geschieht durch Temperatur und durch das von der Lichtreaktion absorbierte Licht. Die Katalysatoren (Licht- wie Dunkelkatalysatoren) können das photochemische Gleichgewicht verschieben, weil es ein stationärer Vorgang ist. A_{II} stellt eine Modifikation des ersten Falles A_I dar, bei dem die Dunkelreaktion auch lichtempfindlich ist (aber gegen Licht anderer Wellenlängen). In diesem Falle wird das Gleichgewicht durch das Verhältnis des von beiden Wellenlängen absorbierten Lichts und der Temperatur reguliert. Für jede Teilreaktion des Gleichgewichts müssen eigene Lichtkatalysatoren existieren, die das Gleichgewicht verschieben können. Ist die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion sehr klein, so übt die Temperatur in weitem Temperaturintervall keinen Einfluss aus, und das Gleichgewicht wird nur durch Licht verschiedener Wellenlängen reguliert.

Als ein charakteristisches Beispiel für A_I kann die Verwandlung des Anthracens in Dianthracen genommen werden. Die Bildung des Dianthracens ist eine reine Lichtreaktion, und die Rückverwandlung eine reine Dunkelreaktion [Luther und Weigert[1]), Weigert[2]), Byk[3])].

Zu demselben Typus kann die Silbersalzzersetzung im Lichte gezählt werden; sie ist aber noch wenig untersucht worden [Luther[4]), Guntz[5])].

Den zweiten Haupttypus B_I repräsentieren die Dunkelgleichgewichte, die durch das Licht verschoben werden.

Dabei können nur die eine oder die beiden Teilreaktionen des Gleichgewichts (gegen verschiedene Wellenlängen) lichtempfindlich sein; demzufolge wird das Gleichgewicht durch das Verhältnis der absorbierten Lichtmengen der beiden Lichtarten und durch die Temperatur reguliert.

Als Beispiel kann das Gleichgewicht zwischen zwei Formen des Schwefels in flüssigem Zustande (der löslichen und der unlöslichen) genommen werden. Im Lichte wird das Gleichgewicht zugunsten der unlöslichen Form verschoben (Wigand)[6]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 400 (1905).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 853, 1783 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 850 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 454 (1908).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1899).
[5]) Rev. d. sc. phot. (1905), 304.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 442 (1909).

B_{II} stellt eine Modifikation des B_I dar, bei dem das Dunkelgleichgewicht bei bestimmten Versuchsbedingungen sich so langsam einstellt, dass nur die Wirkung des Lichts in Frage kommt. Dann wird das Gleichgewicht nur durch das Verhältnis der absorbierten Lichtmengen reguliert.

Für die letzte Modifikation B_{II} kann eine ganze Reihe sehr interessanter Beispiele aus dem Gebiete der photochemischen Gasreaktion, nämlich die folgenden, angeführt werden:

Salzsäuregaszerfall $2HCl = H_2 + Cl_2$ [Coehn und Wassiljewa[1]]
Schwefelsäureanhydridzerfall $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ [Coehn u. Becker[2]]
Wasserdampfzerfall $2H_2O = 2H_2 + O_2$ [Thiele[3]), Coehn[4]]
Phosgenzerfall $COCl_2 = CO + Cl_2$ [Coehn und Becker[5]), Weigert[6]]
Ozonbildung $3O_2 = 2O_3$ [Regener[7]].

Das sind alles Dunkelgleichgewichte, die sich erst bei höhern Temperaturen (etwa über 1000°) einstellen; bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dass die Temperatur fast keinen Einfluss ausübt, und das Gleichgewicht nur durch verschiedene von beiden Teilreaktionen absorbierte Wellenlängen reguliert wird. Die eine Teilreaktion (die linke Seite des oben angegebenen Reaktionsschemas) ist vermutlich für die äussersten ultravioletten Wellenlängen und die andere (die rechte Seite) für die längern Wellen des ultravioletten Teils des Spektrums empfindlich. Das Verhältnis der absorbierten Lichtmengen der beiden Strahlenarten reguliert das Gleichgewicht. Jede Teilreaktion muss eigene Lichtkatalysatoren, die das Gleichgewicht beeinflussen können, besitzen.

Ein photochemischer Katalysator kann ein Gleichgewicht nicht nur verschieben, sondern ein solches von der Form A_I auch hervorrufen.

Ein Katalysator, der eine Nachwirkung hervorruft, zerstört damit ein photochemisches Gleichgewicht (eventuell verwandelt er es in ein scheinbares Gleichgewicht).

Die Wirkung der Katalysatoren auf die Lichtgleichgewichte ist überhaupt noch nicht studiert worden, und deshalb können keine Beispiele angegeben werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3183 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 130 (1910).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2472 (1909).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 880 (1910).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 880 (1910).
[6]) Z. f. Elektroch. **14**, 591 (1908); Ann. d. Physik [4] **24**, 55 (1907).
[7]) Sitzungsber. d. Königl. Akad. Berlin d. Wiss. (1904), 1228.

Zeitschr

Klassifikation der Lichtreaktionen

nach **Joh. Plotnikow.**

Erster Teil.

Irreversible Vorgänge.

(Monochromatisches Licht.)

B

Reine photochemische Katalyse.

(Die Reaktion findet nur beim Zusatz der Katalysatoren und während der Belichtung statt.)

Beisp.: 1. Edersche Lösung ist lichtempfindlich nur in Gegenwart von $FeCl_3$ als Kat. (Winther).
2. Ozonzersetzung in sichtbarem Lichte bei Gegenwart des Chlors als Katalysator und bei tiefen Temperaturen (Weigert).

A

I. Reine photokatalytische Reaktion.

(Ohne Dunkelreaktion und Nachwirkung.)

Beisp.: Ausbleichen der Farbstoffe in dünnen Kollodiumhäutchen (Lasareff).

↓

II. Photokatalytische Reaktion.

(Mit einer Dunkelreaktion, ohne Nachwirkung.)

Beisp.: 1. Jodwasserstoffgaszersetzung (Bodenstein).
2. Oxydation des HJ in wäss. Lös. (Plotnikow).
3. Oxydation des Chinins durch CrO_3 (Goldberg, Luther u. Forbes).

C

Indirekte photochemische Katalyse (Nachwirkung).

(Beim Zusatz der Katalysatoren und Belichten entstehen Dunkelkatalysatoren, die eine reine Dunkelreaktion hervorrufen. Beim Verdunkeln schreitet die Reaktion mit derselben Geschwindigkeit wie im Lichte fort. Die Nachwirkung kann ihrerseits gegen anderes Licht lichtempfindlich sein.)

Beisp.: Zersetzung des H_2O_2 beim Zusatz der Blutlaugensalze (Kistiakowsky).

Kombination $A_I B$.

I. Zusatz der Katalysatoren beeinflusst nur die Lichtreaktionsgeschwindigkeit.

Beisp.: keins.

II. Photochemische Autokatalyse.

(Bei der Belichtung bilden sich Katalysatoren, die nur die Lichtreaktion beeinflussen.)

Beisp.: keins.

III. Photochemische Induktion und Verzögerung.

(Das Licht zerstört die vorhandenen negativen oder positiven Lichtkatalysatoren.)

Beisp.: keins.

Kombination $A_I C$.

Die photokatalytische Reaktion ergibt als Zersetzungsprodukte Dunkelkatalysatoren, die die Nachwirkung hervorrufen.

Beisp.: Jodoformoxydation (Plotnikow).

Kombination $A_{II} C$.

Bei der Lichtreaktion bilden sich Dunkelkatalysatoren, die Nachwirkung ergeben und 1. die Dunkelreaktion beeinflussen,
2. „ „ nicht beeinflussen.

Beisp.: Photobromierung aromat. Körper. Die Nachwirkung entsteht bei Gegenwart von O_2 (Bruner u. Lahocinsky).

Kombination $A_{II} B$.

I. a) Katalysator beeinflusst nur die Lichtreaktion.

Beisp.: Oxydat. HJ (Katal. Chinin, Äskulin, Chloroform) (Plotnikow).

b) Katalysator beeinflusst nur die Dunkelreaktion.

Beisp.: Oxydat. HJ, Katal. KNO_3, $FeSO_4$ (Plotnikow).

c) Katal. beeinflusst beide Reaktionen.

Beisp.: Oxyd. HJ, Katal. $CuSO_4$ beschleunigt die Dunkelreaktion u. verzögert die Lichtreaktion (Plotnikow).

II. Autokatalyse

a) die nur auf die Lichtreaktion wirkt.

Beisp.: Bildung der Farbstoffe aus Leukobasen. Der sich bildende Farbstoff ist Katal. (Gros).

b) wirkt auf die Dunkelreaktion.

Beisp.: keins.

c) beeinflusst beide Vorgänge.

Beisp.: keins.

III. 1. Induktion.

a) Das Licht zerstört vorhandene negative Katalysatoren der Lichtreaktion.

Kombination $BA_I CA_{II}$.

a) Katalysator beeinflusst nur die Lichtreaktion.

Beisp.: keins.

b) Katalysator beeinflusst nur die Dunkelreaktion.

Beisp.: keins.

c) Katalysator beeinflusst nur die Nachwirkung.

Beisp.: 1. Jodoformoxydation. Katalys. KNO_3 (Plotnikow).
2. Photobromierung arom. Körper Katalys. Jod (Bruner u. Lahocinsky).

d) Katalysator beeinflusst die Lichtreaktion und Nachwirkung.

Beisp.: Jodoformoxydation. Katal. Anethol (Plotnikow).

e) Katalysator beeinflusst die Lichtreaktion und Dunkelreaktion.

Beisp.: keins.

f) Katalysator beeinflusst die beiden Dunkelvorgänge.

Kombination BC.

I. Zusatz der Katalysatoren ergibt eine reine Lichtreaktion und eine Nachwirkung.

Beisp.: keins.

II. Die Autokatalyse kann mit einer Nachwirkung verbunden sein oder auf eine vorhandene einwirken (verschiedene Variationen vgl. $BA_I CA_{II}$) und $A_{II} B$ (II).

Beisp.: keins.

III. Die Induktions- und Verzögerungserscheinung können mit der Nachwirkung auf verschiedene Weise verbunden sein. Verschiedene Variationen vgl. $BA_I CA_{II}$

ellen des
s der ab-
s Gleich-
die das

icht nur
vorrufen.
rt damit
s in ein

hte ist
ne Bei-

(1910).

II. Autokatalyse

a) die nur auf die Lichtreaktion wirkt.

Beisp.: Bildung der Farbstoffe aus Leukobasen. Der sich bildende Farbstoff ist Katal. (Gros).

b) wirkt auf die Dunkelreaktion.

Beisp.: keins.

c) beeinflusst beide Vorgänge.

Beisp.: keins.

III. 1. Induktion.

a) Das Licht zerstört vorhandene negative Katalysatoren der Lichtreaktion.

Beisp.: Alle Photochlorierungen (Sauerstoff der negative Katalysator) (Luther u. Goldberg).

b) Das Licht zerstört die vorhandenen negativen Katalys. der Dunkelreaktion.

Beisp.: keins.

2. Verzögernde Wirkung des Lichtes.

a) Das Licht zerstört die vorhandenen positiven Katalysatoren der Lichtreaktion.

Beisp.: Oxydat. Na_2S, Benzaldehyd, Pyrogallol usw. (Chastaing, Trautz) unsicher.

b) Das Licht zerstört die vorhandenen positiven Katalys. der Dunkelreaktion.

Beisp.: Oxydat. Na_2S, Benzaldehyd, Pyrogallol usw (Chastaing, Trautz) unsicher.

d) Katalysator beeinflusst die Lichtreaktion und Nachwirkung.

Beisp.: Jodoformoxydation. Katal. Anethol (Plotnikow).

e) Katalysator beeinflusst die Lichtreaktion und Dunkelreaktion.

Beisp.: keins.

f) Katalysator beeinflusst die beiden Dunkelvorgänge.

Beisp.: keins.

g) Katalysator beeinflusst alle drei Reaktionen.

Beisp.: keins.

II. Die Autokatalyse kann mit einer Nachwirkung verbunden sein oder auf eine vorhandene einwirken (verschiedene Variationen vgl. $BA_{I}CA_{II}$) und $A_{II}B$ (II).

Beisp.: keins.

III. Die Induktions- und Verzögerungserscheinung können mit der Nachwirkung auf verschiedene Weise verbunden sein. Verschiedene Variationen vgl. $BA_{I}CA_{II}$ und $A_{II}B$ (III).

Beisp.: keins.

Kombination *ABC*.

Umfasst alle beschriebenen Kombinationen mit den möglichen Variationen, die leicht zusammengestellt werden können.

↓

D

Scheinbare photochemische Gleichgewichte

erhält man bei bestimmter Kombination photokatalytischer und Dunkelreaktion (eventuell auch Lichtreaktion, die aber gegen anderes Licht empfindlich ist). Beim Belichten und nachfolgendem Abblenden ergeben sich Erscheinungen, die äusserst ähnlich den wahren Gleichgewichten sind (gegenüber irgend einer Reaktionskomponente). Als Spezialfall ergibt sich die photochemische **Übertragungskatalyse.**

Beisp.: Jodwasserstoff + Sauerstoff + phosphorige Säure (Luther u. Plotnikow). Jodwasserstoff gibt Jod frei, welches von der phosphorigen Säure verschluckt wird. Im Lichte überwiegt der erste Vorgang, im Dunkeln der zweite. Phosphorige Säure wird aber irreversibel zu Phosphorsäure oxydiert. An dieser Reaktion ist auch die Übertragungskatalyse realisiert worden.



Kombination *ABCD*

umfasst alle Kombinationen und möglichen Variationen und stellt den kompliziertesten Fall der irreversiblen Vorgänge dar.

Beisp.: Phototropieerscheinungen.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Klassifikation der Lichtreaktionen

nach Joh. Plotnikow.

Zweiter Teil.

Reversible Vorgänge.

A

Im Lichte stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

I. Die eine Teilreaktion des Gleichgewichts ist eine reine Lichtreaktion, die andere eine reine Dunkelreaktion. Das Gleichgewicht wird durch das absorbierte Licht und die Temperatur reguliert.

Beisp.: 1. Anthrazen ⇆ Dianthrazen (Luther, Weigert, Byk). (Die Bildung des Dianthrazens erfolgt nur im Lichte, und seine Zersetzung hängt nur von der Temperatur ab.)
2. Silberchloridzersetzung (Guntz, Luther).

II. Die eine Teilreaktion ist eine reine Lichtreaktion, die andere ist auch lichtempfindlich, aber gegen Licht anderer Wellenlängen. Das Gleichgewicht wird durch die Temperatur und das Verhältnis der absorbierten Lichtmenge der beiden Wellenarten reguliert. Ist die Geschwindigkeit der zweiten Teilreaktion im Dunkel sehr gering, so hängt das Gleichgewicht nur von den absorbierten Lichtmengen ab.

Beisp.: keins.

B

Das Licht verschiebt ein Dunkelgleichgewicht.

I. Ein Dunkelgleichgewicht kann auf zweierlei Weise durch das Licht verschoben werden: 1. entweder wird nur die eine Teilreaktion durch das Licht beeinflusst, 2. oder beide, aber durch Licht verschiedener Wellenlängen.

Beisp.: 1. Das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Schwefelmodifikationen in flüssigem Zustande (Wigand).

II. Das Dunkelgleichgewicht stellt sich so langsam ein, dass praktisch nur die Lichtwirkung in Frage kommt. Das Gleichgewicht wird dann nur durch das Verhältnis der absorbierten Lichtmengen beider Strahlenarten reguliert.

Beisp.: 1. $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$ (Coehn u. Wassiljewa).
2. $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$ (Coehn u. Becker).
3. $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ (Thiele, Coehn).
4. $COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$ (Coehn, Weigert).
5. $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$ (Regener).

Das Dunkelgleichgewicht dieser Reaktionen stellt sich bei Zimmertemperatur nicht ein. Erst über 1000° erhalten sie eine messbare Geschwindigkeit. Der linke Teil des Reaktionsschemas wird durch die äussersten ultravioletten Strahlen beeinflusst, der andere durch längere Wellen (auch ultraviolette).

Katalysatoren

I. können das photochemische Gleichgewicht verschieben, weil es ein stationärer Vorgang ist.

Beisp.: keins.

II. können ein Gleichgewicht von der Form A_I hervorrufen.

Beisp.: keins.

III. können eine Nachwirkung ergeben und damit ein Gleichgewicht zerstören (eventuell in ein scheinbares verwandeln).

Beisp.: keins.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Wie zu ersehen, hat die Klassifikation der reversiblen photochemischen Vorgänge eine sehr einfache Gestalt. Das Additivitätsgesetz hat hier eine untergeordnete Bedeutung; dafür treten die Lichtkatalysatoren in den Vordergrund, weil sie das photochemische Gleichgewicht (als einen stationären Vorgang) verschieben können. Bei den reversiblen Prozessen kommt es hauptsächlich auf die quantitative Seite an, und das Hauptbestreben der Forscher wird sein, das Gleichgewicht mit allen möglichen Mitteln (in erster Linie kommen hier die Katalysatoren in Frage) in der Richtung der maximalen Aufspeicherung der Lichtenergie zu verschieben.

Die weitere quantitative Erforschung dieses Gebiets wird es vielleicht gestatten, diese Tafel noch zu erweitern und präziser zu gestalten. Jetzt fühle ich mich gezwungen, mit dem Vorhandenen mich zu begnügen.

Moskau, Laboratorium für org. Chemie der Universität,
den 23. Februar 1911.

Die Wirkung molekularer Symmetrie auf die optische Aktivität und das relative Rotationsvermögen von aromatischen Stellungsisomeren.

Von

Thomas Percy Hilditch[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 11.)

In einigen frühern Studien des Verfassers[2]) über die allgemeine Wirkung der chemischen Konstitution auf die optische Aktivität ist das Vorhandensein von mehr als der gewohnten Anomalie in konjugiert ungesättigten Verbindungen zum Teil der symmetrischen Anordnung der optisch aktiven und ungesättigten Radikale um das Zentrum des konjugierten Systems zugeschrieben worden. Ebenso wie die gegenseitige Beeinflussung zweier sich räumlich nahestehender ungesättigter Gruppen[3]) — und wahrscheinlich aus demselben Grunde, dem Mangel an genügenden Daten — hat die durch molekulare Symmetrie hervorgerufene Wirkung, obgleich sie oft äusserst wohldefiniert ist, früher keine Anerkennung als eine die Grösse des optischen Drehungsvermögens bestimmende Ursache gefunden. Es ist daher einige Rechenschaft über die Gründe zu geben, welche den Verfasser zur Annahme dieser Erklärung des Drehungsvermögens gewisser Verbindungen bewegten, die einen Grad von optischer Aktivität zeigen, welcher äusserst weit entfernt von derjenigen ihrer nahe verwandten, aber gesättigten Derivate steht.

Der Gegensatz zwischen den molekularen Drehungen aktiver organischer Disulfide und den entsprechenden Sulfiden oder Merkaptanen lenkte zuerst die Aufmerksamkeit des Autors auf diese Seite des Gegenstands. So haben wir:

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Trans. Chem. Soc. **93**, 1618 (1908); **95**, 1578 (1909).

[3]) Trans. Chem. Soc. **95**, 1582 (1909).

Unsymmetrisch oder nichtkonjugiert	$[M]_D$
Di-*l*-amylsulfid[1]) $(C_5H_{11})_2S$	+ 42·7
Äthylcystein[2]) $CH_3(C)(NH_2)(SC_2H_5).CO_2H$	— 42·1
l-Thiomilchsäure[3]) $CH_3(C)H(SH)CO_2H$	— 48·2
l-Thiodimilchsäure[3]) $CH_3(C)H(CO_2H)(C)H(CO_2H)(CH_3)$ über S verbunden	— 338·2

Symmetrisch und konjugiert	$[M]_D$	Unterschied
Di-*l*-amyldisulfid[1]) $C_5H_{11}.S.S.C_5H_{11}$	+ 149·4	+ 32·0
Cystin[2]) $CH_3.(C).(NH_2)(CO_2H).S$ / $CH_3.(C).(NH_2)(CO_2H).S$	+ 494·2	+ 205·7
l-Dithiodimilchsäure $CH_3(C)H(CO_2H)S.S(CO_2H)(C)HCH_3$	— 900·9	+ 402·3 + 281·4

Gründlichern Vergleich ermöglichen die Thioderivate des Kampfers. Es ist schon bemerkt worden, dass das sechswertige Sulfonradikal — SO_2 — auf das Drehungsvermögen nur geringen Einfluss ausübt, und mit (optisch unreinem) Di-*l*-amylsulfid, -sulfoxyd und -sulfon ausgeführte Versuche bestätigten diesen Schluss und zeigten, dass die Zunahme des Rotationsvermögens beim Übergang zum vierwertigen Schwefel bei dem zweiwertigen Abkömmling bestehen blieb. Es ist daher nicht überraschend, wenn für die gesättigtern Thioverbindungen des Kampfers die folgenden Werte gefunden werden:

	M_D	Differenz (pro Kampferradikal)
Kampfer, $C_{10}H_{16}O$	+ 67·2	—
Kampfer-β-sulfonsäure[4]), $(C_{10}H_{15}O).SO_2.HO$	+ 49·0	+ 18·2
Kampfer-β-sulfochlorid[5]), $(C_{10}H_{15}O)SO_2Cl$	+ 78·0	— 10·8
Dicamphoryl-β-α-disulfon[6]), $(C_{10}H_{15}O).SO_2.SO_2(C_{10}H_{15}O)$	+ 131·6	+ 1·4
Camphoryl-β-merkaptan[7]), $(C_{10}H_{15}O)SH$	+ 11·0	+ 56·2
Dicamphoryl-β-disulfid, $(C_{10}H_{15}O).S.S.(C_{10}H_{15}O)$	— 355·2	+244·8

Die letzte Verbindung anderseits ist symmetrisch und enthält die konjugierte Disulfidbindung. Sie besitzt auch eine charakteristische Disulfidanomalie. Einige weitere neuerdings untersuchten Beispiele in dieser Reihe zeigt die nächste Tabelle.

---

[1]) Brjuchonenko, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 47, 596 (1899).
[2]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 303 (1884).
[3]) Lovén, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 63 (1908).
[4]) Reychler, Bull. soc. chim. [3] **19**, 120 (1898).
[5]) Armstrong und Lowry, Trans. Chem. Soc. **81**, 1447 (1902).
[6]) Smiles und Hilditch, Trans. Chem. Soc. **91**, 519 (1907).
[7]) Lowry und Donnington, Trans. Chem. Soc. **85**, 479 (1903).

Derivate der Camphoryl-β-thiosulfosäure.

Substanz	Lösungs-mittel	C	T	l (dcm)	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
Natriumcamphoryl-β-thiosulfonat $(C_{10}H_{15}O)SO_2 . SNa$	Wasser	5·0	16·5°	1	+ 0·576	+ 11·52	+ 31·1	+ 36
Dikampfer-β-sulfonylsulfid, (Kampfer-β-thiosulfonsäure-thioanhydrid), $C_{10}H_{15}O . SO_2 . S . SO_2(C_{10}H_{15}O)$	Chloroform	2·5	19	1	— 0·792	— 31·68	—146·3	—140
Dikampfer-β-sulfonyldisulfid[1]), $(C_{10}H_{15}O)SO_2 . S . S . SO_2(C_{10}H_{15}O)$	"	2·5	19	1	— 2·714	—108·56	—563·3	+335

Das letzte Beispiel zeigt die grösste Anomalie unter allen Kampfer-β-thioverbindungen, und seine Beziehung zum Monosulfid ist derjenigen zwischen Diamyldisulfid und -sulfid sehr ähnlich, obgleich das (offenbar) nichtkonjugierte Dikampfer-β-sulfonylmonosulfid eine ganz beträchtliche Abweichung des Drehungsvermögens aufweist, wenn es z. B. mit Kampfer-β-merkaptan[2]) verglichen wird.

Nach diesen Ergebnissen schien es möglich, dass eine Änderung des Drehungsvermögens von ungewöhnlich hoher Grössenordnung das gleichzeitige Vorhandensein vollkommener Symmetrie und von Konjugation in einem optisch aktiven Molekül begleitet, wohingegen der Einfluss der Symmetrie allein (Dicamphoryl-α-β-disulfon) oder der Nichtsättigung allein (Kampfer-β-merkaptan und Derivate) viel weniger ausgesprochen war. Es war natürlich auch möglich, dass die Wirkung in irgend einer Weise von den vorhandenen Schwefelatomen herrührte, aber die folgenden Zahlen beweisen in ausgiebigem Masse, dass andere symmetrisch angeordnete ungesättigte Systeme als die Disulfide ähnliche Änderungen hervorbringen.

	$[M]_D$	$[D]_D$
Dimenthyldihydroterephtalat[3]), CO_2H ⬡ CO_2H	+ 464·2	+ 71·6
Dimenthylhexahydroterephtalat[3]), CO_2H ⬡ CO_2H	+ 334·7	+ 6·9
Azocamphanon[4]), $(C_{10}H_{14}O)=N-N:(C_{10}H_{14}O)$	+ 790	+ 360
Iminokampfer[4]), $(C_{10}H_{14}O)NH$	+ 151	+ 116
Aminokampfer[4]), $(C_{10}H_{15}O)NH_2$	+ 35	—

[1]) Es wurde auch versucht, die entsprechenden Tri- und Tetrasulfide herzustellen, aber obgleich diese Stoffe erfolgreich isoliert wurden, zersetzten sie sich sehr rasch unter Abscheidung von freiem Schwefel.

[2]) Es ist eine andere Formel für Stoffe, die die Gruppe — SO_2S — enthalten, möglich, und es ist ganz wahrscheinlich, dass die die maximale Anomalie zeigende Substanz in der Form $R . SO . SO . SO . SO . R$ besteht.

[3]) Münter, Dissertation Basel 1904.

[4]) Forster und Thornley, Trans. Chem. Soc. **95**, 942 (1909).

	$[M]_D$	$[D]_D$
p-Phenylenbisiminokampfer[1], $C_{10}H_{14}O:N\langle C_6H_4 \rangle N:C_{10}H_{14}O$	+ 6096	+ 2739
p-Phenyliminokampfer[1], $C_{10}H_{14}O:N\langle C_6H_5 \rangle$	+ 1750	+ 1441
p-Phenylaminokampfer[1], $C_{10}H_{14}O.NH\langle C_6H_5 \rangle$	+ 309	—
Kampferchinon[1])	— 188	— 255
Kampfer[1])	+ 67	—

Es scheint daher, dass das optische Drehungsvermögen von einer Regel beherrscht wird, die folgendermassen ausgesprochen werden kann:

Ein sehr abnormer Grad von optischer Aktivität wird von denjenigen Verbindungen aufgewiesen, die ein konjugiert ungesättigtes und in bezug auf das Zentrum ihrer Moleküle vollkommen symmetrisches System enthalten.

Die folgenden Punkte sind zu betonen:

a) Molekulare Symmetrie ohne konjugierte Nichtsättigung bringt wenig merkliche Wirkungen hervor.

b) Als Zusatz hierzu ergibt sich, dass ebenso wie eine einzelne ungesättigte Gruppe eine (wenn auch unverhältnismässig geringe) Wirkung in derselben Richtung ausübt, wie zwei konjugierte Gruppen, auch von der Symmetrie in einem Teile des Moleküls zu erwarten ist, dass sie die optische Aktivität des Ganzen zu beeinflussen bestrebt sein wird.

c) Der Autor beabsichtigt nicht, zurzeit zu folgern, dass die symmetrische Konjugation die absolute Ursache der optischen Wirkung ist, sondern nur, dass die erwähnte Anomalie und das Vorhandensein dieser strukturellen Eigentümlichkeit parallele und gleichzeitige Erscheinungen sind.

d) Die Richtung der durch symmetrische Konjugation verursachten Änderung des Drehungsvermögens variiert, denn die Rotation, die von konjugierter oder einfacher Nichtsättigung herrührt, wird manchmal verstärkt, manchmal wird ihr entgegengewirkt, in welch letzterm Falle sie überwunden werden kann (vgl. S. 487). In fast allen bisher angeführten Beispielen verstärkt die Wirkung der Symmetrie diejenige der Nichtsättigung, aber Beispiele des entgegengesetzten Einflusses sollen bald erwähnt werden.

Wenn wir für einen Augenblick den asymmetrischen Komplex

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 484.

einer Verbindung mit „x“ bezeichnen und ein ebenfalls vorhandenes ungesättigtes Radikal mit „y“, stellen sich die in diesem Abschnitt schon behandelten Stoffe durch:

$$x - y - y - x \qquad \text{dar.}$$

Wir kommen jetzt zu andern Derivaten vom Typus:

$$y - x - x - y,$$

worin y ein (konjugiert) ungesättigtes System bedeutet und die asymmetrischen Gruppen x direkt miteinander verbunden sind, so dass sie durch ihre Vereinigung ein symmetrisches Molekül bilden wie in dem frühern Fall.

Die ersten Beispiele[1]), die wir in diesem zweiten System untersuchen wollen, entsprechen den obigen Regeln, indem die erhöhende Wirkung die von der Konjugation herrührende verstärkt.

	$[M]_D$	Differenz
Weinsäurediamid	+ 213	—
Weinsäuredimethylamid	279	+ 66
Weinsäurediäthylamid	281	+ 68
Weinsäuredibenzylamid	305	92
Weinsäuredifurfurylamid	307	94
Weinsäurediphenylamid	740	527
Weinsäuredi-α-naphtylamid	401	188
Weinsäuredi-β-naphtylamid	1163	950

Es ist überflüssig, hervorzuheben, dass hier die grössten Anomalien die Gegenwart der „doppelt symmetrischen Konjugation“ begleiten.

Der endgültige vollständige Beweis der neuen Regel findet sich jedoch in der in der nächsten Tabelle angegebenen Reihe acylierter Weinsäureester. Dieselbe zeigt deutlich:

a) die Natur der Zunahme infolge einfacher Nichtsättigung ohne Symmetrie;

b) die Natur der Zunahme infolge konjugierter Nichtsättigung ohne Symmetrie;

c) die Wirkung der Symmetrie (ohne konjugierte Nichtsättigung). Diese ist in diesem Falle offenbar derjenigen der einfachen Restaffinität entgegengesetzt und verwandelt bei den Monoacetylverbindungen eine kleine Zunahme in eine kleine Depression (im Vergleich zu den einfachen Weinsäureestern);

d) die Wirkung der symmetrischen Konjugation, enorm viel grösser als jeder der Einzeleinflüsse, aber, wie die Symmetrie allein, dem Einfluss der Residualaffintät entgegenwirkend.

[1]) Frankland und Ormerod, Trans. Chem. Soc. **83**, 1342 (1903); Frankland und Slator, ebenda **83**, 1349 (1903).

	$[M]_D$	Differenz
Diäthyltartrat[1])	+ 18·9	—
Diäthylmonoacetyltartrat[2])	+ 23·1	+ 4·2
Diäthylmonophenacetyltartrat[2])	+ 98·5	+ 79·6
Diäthylmonobenzoylacetyltartrat[2])	+ 61·4	+ 42·5
Diäthylmono-*p*-toluyltartrat[2])	+ 63·5	+ 44·6
Diäthyldiacetyltartrat[2])	+ 9·9	— 9·0
Diäthyldiphenacetyltartrat[2])	72·2	+ 60·3
Diäthyldibenzoyltartrat[3])	— 251·6	— 270·5
Diäthyldi-*p*-toluyltartrat[3])	— 397·7	— 416·6
Diäthyldi-*p*-nitrobenzoyltartrat[4])	— 491·8	— 510·7
Diäthyldipyromucyltartrat[5])	— 342·1	— 361·0

Es ist eben bemerkt worden, dass von der partiellen molekularen Symmetrie, besonders wenn dabei ungesättigte Gruppen in Frage kommen, ebenfalls erwartet werden könnte, dass sie bestimmte Wirkungen auf das Drehungsvermögen zeige. Tatsächlich haben Forster und Thornley[6]) vermutet, dass die Gegenwart zweier identischer Gruppen, die an ein und dasselbe Atom in einem Molekül gebunden sind, die optische Aktivität „herabsetzt", auf Grund der folgenden Zahlen:

	$[M]_D$	Differenz
Benzylidenkampfer, $R:CH.Ph$[7])	+1020	— 113
Phenylbenzylidenkampfer, $R:CPh_2$	+ 907	
Kampferchinonmonophenylhydrazon, $R:N.NHPh$	+ 850	— 430
Kampferchinonmono-unsymm.-diphenylhydrazon $R:N.NPh_2$	+ 420	
Benzylkampfer, $RH.CH_2Ph$	+ 348	— 151
Diphenylmethylkampfer, $RHCHPh_2$	+ 197	
Methylbornylamin, $C_{10}H_{17}NHCH_3$	+ 160	— 52
Dimethylbornylamin, $C_{10}H_{18}N(CH_3)_2$	+ 108	
Äthylbornylamin, $C_{10}H_{17}NHC_2H_5$	+ 163	— 32
Diäthylbornylamin, $C_{10}H_{17}N(C_2H_5)_2$	+ 131	

Es gibt indessen andere Beispiele, die etwas andere Ergebnisse liefern, z. B.:

1) Anschütz und Pictet, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1175 (1880).
2) McCrae und Patterson, Trans. Chem. Soc. **77**, 1096 (1900).
3) Frankland und Wharton, Trans. Chem. Soc. **69**, 1309 (1896).
4) Frankland und Harger, Trans. Chem. Soc. **85**, 1571 (1904).
5) Frankland und Aston, Trans. Chem. Soc. **79**, 511 (1901).
6) Trans. Chem. Soc. **95**, 942 (1909).
7) R bedeutet $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=\\ |\\ C=O\end{matrix}$.

	$[M]_D$	Differenz
Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$[1])	— 56·0	—
Äthylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NHC_2H_5$[1])	— 152·7	+ 96·7
Diäthylmenthylamin, $C_{10}H_{19}N(C_2H_5)_2$[1])	— 242·2	+ 186·2
Benzylidenkampfer[2])	+ 1020	—
p-Dimethylaminobenzylidenkampfer[2])	2145	+ 1125
p-Diäthylaminobenzylidenkampfer[2])	2300	+ 1280

	$[M]_D$	$[D]_D$
Menthylzimtsäureester, $PhCH:CH.CO_2C_{10}H_{19}$[3])	— 220·1	+ 59·6
Menthyl-β-phenylzimtsäureester, $Ph_2C:CH.CO_2C_{10}H_{19}$	137·3	— 23·2
Menthyl-β-phenylpropionat, $PhCH_2.CH_2.CO_2C_{10}H_{19}$	— 168·4	+ 7·9
Menthyl-β-diphenylpropionat, $Ph_2CH.CH_2.CO_2C_{10}H_{19}$	224·6	+ 64·1
Menthylphenylacetat, $PhCH_2.CO_2C_{10}H_{19}$	— 185·2	+ 24·7
Menthyldiphenylacetat, $Ph_2CH.CO_2C_{10}H_{19}$	233·4	+ 72·9
Menthylcrotonat, $CH_3CH:CH.CO_2C_{10}H_{19}$	— 204·0	+ 43·5
Menthyl-β-methylcrotonat, $(CH_3)_2C:CH.CO_2C_{10}H_{19}$	211·7	+ 51·2
Menthyl-n-butyrat, $CH_3CH_2.CH_2.CO_2C_{10}H_{19}$	— 159·5	— 1·0
Menthylisovalerianat, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2C_{10}H_{19}$	154·3	— 6·2

Obgleich demnach Symmetrie in einem Teile des Moleküls bestimmte Wirkungen auf die optische Aktivität zeigt, so variiert die Richtung der Änderung; in genau der Hälfte der obigen Beispiele ergibt sich eine Abnahme des Drehungsvermögens, wenn die entsprechende weniger symmetrische Verbindung in Vergleich gezogen wird, während bei dem Rest eine Zunahme von ähnlicher numerischer Natur auftritt. Vorderhand kann keine bestimmte und strenge Erklärung dieser Änderung gegeben werden, aber in groben Umrissen ausgedrückt, sind es diejenigen Verbindungen, die zwei an dasselbe Atom gebundene und (daher einander räumlich nahestehende) ungesättigte (Phenyl-) Gruppen enthalten, in denen sich eine Depression der optischen Aktivität gewöhnlich geltend macht.

Überdies wird man sich erinnern, dass bei den oben erörterten Fällen vollkommener molekularer Symmetrie an den Diacylweinsäureestern, die zwei ungesättigte Gruppen an die beiden asymmetrischen Atome gebunden enthalten, ein grosser negativer Effekt beobachtet wurde.

Die relativen polarimetrischen Wirkungen von Ortho-, Meta- und Paraisomeren.

Die bisher übersehenen Einflüsse infolge von symmetrischer Konjugation und räumlicher Nähe zweier ungesättigter Gruppen sind, wie

[1]) Tschugaeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 606 (1902).
[2]) Haller u. Bauer, Compt. rend. **142**, 316 (1906); **148**, 1490 (1909).
[3]) Rupe, Annalen **369**, 311 (1909).

es dem Autor scheinen will, imstande, jedenfalls eine teilweise Erklärung der Änderungen der optischen Aktivität zu geben, die gewissen geringen Änderungen der chemischen Konstitution entsprechen, z. B. im Falle der Beziehung zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität.

Frankland[1]) hat gezeigt, dass nach der Guyeschen Fundamentaltheorie das Paraisomere die grösste und das Orthoisomere die geringste Drehung unter den drei Stellungsisomeren aufweisen sollte, und tatsächlich bestätigen die früher erhaltenen experimentellen Ergebnisse zum grossen Teil diese Ansicht. Wie die später mitgeteilte Tabelle (S. 490) zeigt, rührte diese Übereinstimmung wahrscheinlich davon her, dass der Bequemlichkeit halber am häufigsten Toluolabkömmlinge benutzt worden waren. Andere Substituenten als die Methylgruppe erwiesen sich später in ihren optischen Wirkungen viel weniger regelmässig.

Nun muss betont werden, dass in fast jedem bisher untersuchten Falle das optisch aktive System mittels einer ungesättigten Gruppe, gewöhnlich der Carboxylgruppe, an den aromatischen Kern gebunden gewesen ist. Folglich hat der zweite Substituent (der die Stellungsisomerie verursacht) eine ungesättigte Gruppe in Nachbarschaft zum Benzolrest enthalten. Abgesehen von jedem Einfluss der Masse der Phenylgruppe oder der relativen Lage ihrer Schwerpunkte, können die folgenden Wirkungen erwartet werden:

a) Jedweder Substituent wird bestrebt sein, eine maximale polarimetrische Wirkung hervorzubringen, wenn er mit der konjugierten Phenyl- und Carboxylgruppe (oder andern ungesättigten Gruppen) die symmetrischeste Anordnung bildet.

b) Jeder ungesättigte Substituent wird in Konjugation mit der aromatischen Gruppe in gleicher Weise sowohl in der *o*- wie der *m*- oder *p*-Stellung wirken, aber in der Orthostellung wird er dem andern ungesättigten Rest (der den Phenyl- mit dem asymmetrischen Komplex verknüpft) räumlich näher stehen, und eine gegenseitige Beeinflussung dieser beiden ungesättigten Substituenten könnte sich als Resultat der Konjugation infolge ihrer räumlichen Nähe ergeben.

c) Wenn diese beiden Einflüsse bei der Bestimmung der Grösse des Drehungsvermögens solcher Isomeren eine nennenswerte Rolle spielen, sollte es in Fällen, in denen der optisch inaktive Substituent immer weniger gesättigt wird, möglich sein, eine fortschreitende Unterordnung des Einflusses der Symmetrie (a) unter denjenigen der räumlichen Nähe (b) zu beobachten.

[1]) Frankland und Wharton, Trans. Chem. Soc. **69**, 1309 (1896).

Um diese Ansicht zu prüfen, sind die verfügbaren Daten so tabelliert worden, dass die verschiedenen Substituenten einander grob in der Reihenfolge der zunehmenden Restaffinität folgen.

Mit Ausnahme von einer oder zwei Verbindungen (vorwiegend Carvoximderivaten vom Typus $C_{10}H_{14}:N.O.CO.CHR$, bei denen die komplexe Natur der ungesättigten Struktur zwischen dem Phenyl- und dem asymmetrischen System den Wert der vergleichenden Resultate beeinträchtigt) zeigen sich die folgenden Verallgemeinerungen in weiten Umrissen:

Substituent	$p > m > o$	$p > o > m$	$p > o$	$o > p > m$	$o > m > p$
Methyl CH_3	Amyltoluate[1]) Maladitoluide[1]) Dimethylditoluyltartrate[2]) Weinsäureditoluide[3]) Methyl- u. Äthylditoluylglycerate[4]) Diäthylmono- und Ditoluyltartrate[5]) Menthyltoluate[6]) Menthyltolylcarbamate[7]) Amyltolylcarbamate[7]) Carbotoluidocarvoxime[7]) Amyltolyläther[8])	Toluylbornylamine[10])		β-Methyladipintoluide[11])	Toluylcarvoxime[7])
Chlor Cl	Menthylchlorbenzoate				
Brom Br	Menthylbrombenzoate[9]) Amylbrombenzoate[1])				Brombenzoylcarvoxime[7])

---

[1]) Guye u. Babel, Arch. des Sciences phys. et nat. de Genève (4) **23**, 114 (1899).
[2]) Frankland und Wharton, Trans. Chem. Soc. **69**, 1309 (1896).
[3]) Frankland und Slator, ebenda **83**, 1349 (1903).
[4]) Frankland und Aston, ebenda **75**, 493 (1899).
[5]) McCrae und Patterson, ebenda **77**, 1096 (1900).
[6]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1775 (1898); Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**, 606 (1902).
[7]) Goldschmidt und Freund, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 394 (1894).
[8]) Welt, Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 115 (1895).
[9]) Cohen und Briggs, Trans. Chem. Soc. **83**, 1213 (1903).
[10]) Frankland und Barrow, ebenda **95**, 2026 (1909).
[11]) Rawitzer, Dissertation Zürich 1896.

Substituent	$p > m > o$	$p > o > m$	$p > o$ [8]	$o > p > m$	$o > m > p$
Jod J				Menthyljodbenzoate [5]	
Methoxyl CH_3O		Methoxybenzylidenkampfer [2]	Methoxybenzylidenfenchylamine [2]		
Hydroxyl HO		Hydroxybenzylidenkampfer [3]	Hydroxybenzylidenfenchylamine [3]		
Nitro [9] NO_2	Diäthyldinitrobenzoyltartrate [1]	Dimethyldinitrobenzoyltartrate [7]	Nitrobenzylbornylamine [4]		Menthylnitrobenzoate [6]
Amino NH_2					Amylaminobenzoate [10]

a) Methylverbindungen. — Substituent praktisch gesättigt. In 14 Beispielen von 15 zeigt das symmetrische (d. i. das Para-) Isomere die grösste optische Wirkung.

b) Chlor-, Brom-, Jodverbindungen. — Restaffinität des Substituenten allmählich zunehmend. Das Orthobromderivat zeigt deutlich grössere Anomalie als die Orthochlorverbindung, während in der Jodreihe die Orthoverbindung das Paraisomere an Drehungsvermögen übertrifft.

c) Hydroxylverbindungen. — Substituent in ausgesprochenerem Masse ungesättigt. Die Aktivität des Ortho- übertrifft diejenige des Metaisomeren, erreicht aber nicht diejenige der Paraverbindung.

d) Nitroverbindungen. — Substituent nicht vollkommen gesättigt. In dem einfachen Falle eines Nitrobenzoesäureesters hat das Orthoisomere eine weit grössere Wirkung als sowohl der Meta- wie der Paraester; die Dialkyldinitrobenzoyltartrate sind besonders instruktiv, da der Einfluss zugunsten des p-Isomeren nicht von partieller,

[1] Frankland und Harger, Trans. Chem. Soc. **85**, 1571 (1904).
[2] Haller und Müller, Compt. rend. **128**, 1370 (1899).
[3] Binz, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 723 (1893).
[4] Forster, Trans. Chem. Soc. **75**, 934 (1899).
[5] Cohen und Raper, Trans. Chem. Soc. **85**, 1271 (1904).
[6] Cohen und Armes, ebenda **87**, 1190 (1905).
[7] Haller und Bauer, Compt. rend. **148**, 1490 (1909).
[8] Keine Daten für das Metaisomere zugänglich.
[9] Zwei Nitroreihen (Amylnitrobenzoate und Nitrobenzoylcarvoxime) verhalten sich ganz aussergewöhnlich insofern, als das Orthoisomere eine grosse Depression aufweist, während die Para- und Metaverbindungen bestimmte Erhöhungen des Drehungsvermögens zeigen.
[10] Vgl. Anm. 1, S. 490.

sondern von vollkommen molekularer Symmetrie herrührt, folgendermassen:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H \quad\; H \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad\;\; | \\
(p)NO_2 . C_6H_4 . CO . O . (C) - (C) . O . CO . C_6H_4 . NO_2 (p). \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad\;\; | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO_2R \; CO_2R
\end{array}
$$

Es ist daher sehr natürlich, dass die Wirkung der „Raumkonjugation", die sich in einer solchen Verbindung wie Menthyl-*o*-nitrobenzoat kundgibt, hier wieder umgekehrt werden sollte, im Hinblick auf die vollkommene Symmetrie dieser Di-*p*-nitrobenzoylweinsäureester.

Es ist festzustellen, dass einige andere Nitroverbindungen sich ganz aussergewöhnlich verhalten und nicht klassifizierbar sind. Es wird erinnerlich sein, dass die Nitrogruppe zuweilen ein ähnlich abnormes Verhalten in bezug auf andere Eigenschaften, wie die magnetische Drehung, an den Tag legt.

e) Aminoverbindungen. — Substituent ungesättigt. Die Orthoverbindung in der einzigen zur Verfügung stehenden Reihe hat eine grössere optische Aktivität als jedes ihrer Isomeren.

Es besteht somit eine leidliche Übereinstimmung zwischen Tatsachen und Theorie, aber es wird in keiner Weise nahegelegt, dass die beiden Einflüsse der partiellen molekularen Symmetrie und der Raumkonjugation die einzigen Faktoren seien, die für die Erklärung des Drehungsvermögens isomerer substituierter Benzolderivate in Frage kommen (vgl. unten S. 494).

Ein anderer, den obigen Dinitrobenzoyltartraten einigermassen ähnlicher Fall ist derjenige des Menthylphtalats und -terephtalats, wo trotz der räumlichen Konjugation zweier Carboxylgruppen das vollkommen symmetrische *p*-Isomere grössere optische Anomalie aufweist.

	$[M]_D$	$[D]_D$
Menthylphtalat	— 418·6	+ 48·8
Menthylterephtalat	— 453·8	+ 66·4

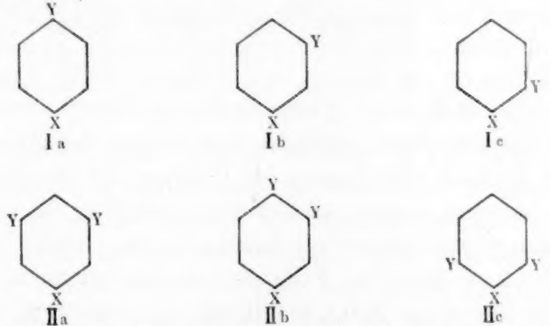
Weitere Anzeichen dafür, dass die molekulare Symmetrie an dieser Frage wirklich beteiligt ist, haben sich aus einem Studium der Kampfer-β-sulfoderivate der ein-, zwei- und dreiwertigen Phenole ergeben. Die Ergebnisse sind in der nächsten Tabelle im einzelnen mitgeteilt.

Kampfer-β-sulfonate der ein-, zwei- und dreiwertigen Phenole.
Lösungsmittel: Chloroform; C: 2·5; l: 1; T: 22°.

	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[D]_D$
Phenolkampfer-β-sulfonat	+ 1·014	+ 40·56	+ 124·9	+ 12·3
Brenzcatechindikampfer-β-sulfonat	1·068	42·72	229·8	+ 2·3
Resorcindikampfer-β-sulfonat	1·062	42·48	228·6	1·7
Hydrochinondikampfer-β-sulfonat	1·250	50·00	269·0	21·9
Pyrogalloltrikampfer-β-sulfonat	0·690	27·60	212·0	— 41·9.
Phloroglucintrikampfer-β-sulfonat	1·441	57·64	442·5	+ 34·9

Man sieht ohne weiteres, dass sowohl in der zwei- wie der dreiwertigen Reihe es die symmetrische Verbindung ist, dem die ausgegesprochenste Anomalie zukommt, obgleich dieses Glied im ersten Fall parasubstituiert und im zweiten metasubstituiert ist. Leider konnte das dritte dreiwertige Isomere nicht rein erhalten werden, und es musste aus der Reihe ausgelassen werden.

Ein weiterer Punkt von einigem Interesse ist mit dem Studium der optisch aktiven Derivate der trisubstituierten Benzolgruppe verknüpft. Es ist hier in der Tat möglich, zwischen dem Guye-Franklandschen Effekt der Masse und jedem Einfluss der molekularen Symmetrie zu unterscheiden, während diese beiden in den disubstituierten Gliedern in der einen Paraverbindung konzentriert sind, so sieht man leicht, dass von den Verbindungen:



in denen X ein optisch aktiver Rest und Y der andere Substituent der Phenylgruppe ist, die Verbindungen Ia und IIa die symmetrischesten ihrer resp. Reihen sind; die Entfernung des Schwerpunkts des aromatischen Kerns mit seinen Substituenteu Y von dem asymmetrischen Atom oder den asymmetrischen Atomen in X wird am grössten in Ia, resp. IIb sein, während IIc ein Fall „partieller Symmetrie" ist, einigermassen ähnlich der auf S. 487 u. 488 erörterten, wobei die Ähnlichkeit durch den Umstand erhöht wird, dass die Radikale Y, X und Y sich alle in naher räumlicher Nachbarschaft befinden.

In der Tat wird man bemerkt haben, dass Pyrogalloltrikampfer-β-sulfonat den stark ausgesprochenen Erniedrigungseffekt zeigt, der besonders charakteristisch für diese Symmetrieart ist, wenn sie von „Raumkonjugation" von Gruppen mit ausgeprägter Restaffinität begleitet wird. Das ist des weitern in den von Cohen und Raper und Briggs und Zortmann[1]) bearbeiteten Menthylestern disubstituierter Benzoesäuren sehr stark betont, trotz des Umstandes, dass die substituierenden Gruppen in diesen Fällen nicht identisch sind. Da die Ergebnisse auch mit den relativen Effekten der Symmetrie (1 : 3 : 5) und der Massen oder Momenten der Gruppen (1 : 3 : 4) in Beziehung stehen, ist unten die ganze Reihe der Dichlor-, Dibrom- und Chlorbrombenzoesäureester angeführt.

Menthylester disubstituierter Benzoesäuren.

Stellung der Substituenten	(Menthyl : 1)	Dichlor-		Dibrom-		$Cl:Br$	Chlorbrom	
		$[M]_D$	$[D]_D$	$[M]_D$	$[D]_D$		$[M]_D$	$[D]_D$
3 : 5	Maxim. Symmetrie	—233·2	+75·4	—228·2	+ 70·4	—	—235·9	+ 78·1
3 : 4	Maxim. „Moment"	227·5	69·7	230·7	72·9	3:4	207·9	50·1
						4:3	220·9	63·1
2 : 6	„Part. Symmetrie"	113·0	—44·8	19·5	—138·3		32·5	—125·3
2 : 5		199·4	+41·6	213·1	+ 55·3	2:5	190·2	+ 32·4
						5:2	207·8	50·0
2 : 4		209·6	51·8	215·8	58·0	2:4	203·9	46·1
						4:2	219·2	61·4
2 : 3		172·9	15·1	173·2	15·4	2:3	172·5	14·7
						3:2	193·5	35·7

Deutlich weist die am symmetrischesten substituierte Verbindung die grösste Anomalie auf, während nahe darauf dasjenige Glied folgt, in dem der Einfluss der Massen der Gruppen ein Maximum erreicht; die andern Isomeren zeigen meistenteils Anomalien von viel geringerer Grössenordnung, und wie schon hervorgehoben, besitzt der „partiell" symmetrische 2 : 6-Ester im Falle der Dichlorverbindungen eine Depression, die (für einen Ester des Menthols) etwas gross ist, während, wenn das Chlor zur Hälfte oder ganz durch Brom (einen Substituenten mit grösserer Residualaffinität) ersetzt wird, die Erniedrigung enorm wird.

Es scheint daher, als ob die von verschiedenen optisch aktiven Reihen von Stellungsisomeren an den Tag gelegten variierenden Effekte sich qualitativ, wenn nicht quantitativ, auf Grund der Guyeschen Theorie erklären liessen, wenn dieselbe durch Berücksichtigung der Einflüsse infolge von molekularer Symmetrie und räumlicher Nachbarschaft ungesättigter Gruppen ergänzt wird.

---

[1]) Trans. chem. Soc. **83**, 1213 (1903); **85**, 1262 (1904); **89**, 47 (1906).

Natriumkampfer-β-thiosulfonat, $C_{10}H_{15}O.SO_2.S.Na$, wurde leicht durch Wechselwirkung zwischen Kampfer-β-sulfochlorid und Natriumsulfid in siedender alkoholischer Lösung erhalten. Das heisse Reaktionsgemisch wurde filtriert und — erkaltet — in Wasser gegossen. Nach dem Ausziehen dieser Lösung mit Benzol wird die wässerige Schicht zum Trocknen verdampft. Die Ausbeute ist dem Gewicht nach nahezu gleich derjenigen des verwendeten Sulfochlorids. Zur Analyse wurde das Salz durch Extrahieren mit kochendem Benzol, worin es etwas löslich ist, gereinigt. So dargestellt, bildete es weiche, weisse kristallinische Flocken, die leicht in Wasser und Alkohol und mässig in Aceton löslich waren.

0·1582 gaben 0·2564 CO_2 und 0·0810 H_2O C: 44·20; H: 5·69
0·2061 „ 0·3642 $BaSO_4$ S: 24·27
0·1668 „ 0·0451 Na_2SO_4 Na: 8·76
$C_{10}H_{15}O_3S_2Na$ erfordert C: 44·44; H: 5·56; S: 23·70; Na: 8·52%.

Kampfer-β-thiosulfonsäure ist unbeständig, ölig und ziemlich löslich in Wasser. So trat beim Vermischen verdünnter wässeriger Lösungen des Natriumsalzes mit Mineralsäure zunächst keine Änderung ein, aber nach einigen Minuten stellte sich eine Trübung ein, indem freier Schwefel und einige Kristalle des Thioanhydrids ausgeschieden wurden. Mit konzentrierten Säurelösungen trat die Zersetzung unmittelbar ein.

Das Silbersalz ist ein cremefarbiges Pulver von mässiger Löslichkeit in Wasser. Es zersetzt sich aber beim Stehen rasch unter Bildung von Silbersulfid. Daher konnte keine Analyse des Produkts vorgenommen werden.

Kampfer-β-thiosulfosäurethioanhydrid, $[(C_{10}H_{15}O).SO_2]_2S$, kann auf mehrere Weisen dargestellt werden. Eine gewisse Menge wurde immer bei der Darstellung des Natriumsalzes gefunden. Anderseits werden, wenn man die erforderliche Menge von Natriumsulfid in Alkohol unter dauerndem Erwärmen langsam zu einer Lösung des Sulfochlorids zufügt, grössere Mengen gebildet, aber es scheint schwer, die Bildung eines Überschusses des Natriumsalzes zu verhindern.

Eine bessere Methode besteht darin, dass man äquivalente Mengen des Natriumsalzes und von Kampfer-β-sulfochlorid in Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit kocht, wobei fast theoretische Ausbeuten des Thioanhydrids erzielt werden. Das Präparat wurde durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol gereinigt. Nach mehrfacher Reinigung bildete es sehr blasse, gelbe Nadeln, die bei 144° scharf schmolzen, in Benzol, Eisessig, heissem Alkohol oder Petroleumleichtöl sehr löslich, aber in kaltem Alkohol oder Petroleumleichtöl fast unlöslich sind.

0·1277 gaben 0·2438 CO_2 und 0·0771 H_2O C: 52·06; H: 6·71
0·1932 „ 0·2946 $BaSO_4$ S: 20·94
$C_{20}H_{30}O_6S_2$ erfordert C: 51·95; H: 6·49;
S: 20·78%.

Dikampfer-β-sulfonyldisulfid, $[(C_{10}H_{15}O).SO_2]S_2$, wurde auf zwei Wegen synthetisch gewonnen.

a) In wässerigem Jodkalium gelöstes Jod wurde langsam und unter dauerndem Rühren zu 5 g Natriumkampfer-β-thiosulfonat, das in kaltem Wasser gelöst war, hinzugefügt, bis das Gemisch die braune Farbe behielt. Es schied sich ein Öl aus, das bald kristallinisch wurde. Das Präparat wurde abfiltriert und zwecks Entfernung des Jods mit Lösungen von Kaliumjodid und Natriumsulfid gut ausgewaschen. Das Produkt wurde aus einem Gemisch Leichtpetroleum mit etwas Benzol umkristallisiert, wobei sich weisse, bei 129° schmelzende Nadeln ergaben.

b) 7 g Natriumkampfer-β-sulfonat wurden mit 2 g Schwefelchlorür in kaltem Tetrachlorkohlenstoff gemischt und zwei Tage lang stehen gelassen. Das Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet und wie oben aus Leichtpetroleum und Benzol umkristallisiert. Eine weitere Menge wurde durch freiwillige Verdampfung der Tetrachlorkohlenstoffmutterlaugen erhalten. Die gebildeten weissen, nadelartigen Kristalle schmolzen bei 130°.

Ein Gemisch dieser mit dem aus Jod und Natriumkampfer-β-thiosulfonat erhaltenen Präparat schmolz ebenfalls scharf bei 130°.

Folglich muss, einerlei, ob das Schwefelchlorür als $Cl.S.S.Cl$ oder $S.S(Cl)_2$ reagierte, das Produkt die Struktur eines einfachen Disulfids haben, oder die gebildete Substanz kann in jedem Falle schliesslich eine isomere Umwandlung in $(C_{10}H_{15}O)SO.SO.SO.SO(C_{10}H_{15}O)$ erfahren.

0·1003 gaben 0·1801 CO_2 und 0·0534 H_2O C: 48·98; H: 5·92
0·1630 „ 0·3092 $BaSO_4$ S: 26·05
$C_{20}H_{30}O_6S_4$ erfordert C: 48·49; H: 6·07;
S: 25·91%.

0·1429 in 10·83 Benzol ergaben 0·134° Gefrierpunktserniedrigung, daher ein Molekulargewicht von 482·5;
0·1763 in 10·83 Benzol ergaben 0·160° Gefrierpunktserniedrigung, daher ein Molekulargewicht von 498·5.
Die Theorie fordert ein Molekulargewicht von 494.

Die Phenylkampfer-β-sulfonate wurden alle nach der gewöhnlichen Schotten-Baumannschen Methode mit den folgenden Abänderungen hergestellt: 1. Es wurde ein möglichst geringer Überschuss an Alkali benutzt; dabei wurde indessen darauf geachtet, dass die Lösung keine

saure Reaktion annahm. 2. Die Lösungen wurden mechanisch gerührt und genügend warm gehalten, um sicher zu sein, dass das vorhandene Kampfer-β-sulfochlorid eben geschmolzen blieb. 3. Im allgemeinen wurden die Reaktionen in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, um die wohlbekannte alkalische Oxydation der mehrwertigen Phenole auf ein Mindestmass zu beschränken. Nur beim Resorcin und beim Phloroglucin erwies sich diese Massregel als überflüssig.

Brenzcatechindikampfer-β-sulfonat, $C_6H_4(SO_3 . C_{10}H_{15}O)_2$. Weisse oder schwach rosa Kristalle, mässig löslich in kaltem Alkohol und schmelzend bei 124°.

0·1146 gaben 0·2443 CO_2 und 0·0648 H_2O C: 58·13; H: 6·28
$C_{26}H_{34}O_8S_2$ erfordert C: 57·99; H: 6·32%.

Resorcindikampfer-β-sulfonat, $C_6H_4(SO_3 . C_{10}H_{15}O)_2$. Kleine, cremefarbige Nadeln aus Aceton-Alkohol. Schmelzpunkt bei 129—130°; leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform oder heissem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Leichtpetroleum.

0·0992 gaben 0·2119 CO_2 und 0·0586 H_2O C: 58·25; H: 6·56
$C_{26}H_{34}O_8S_2$ erfordert C: 57·99; H: 6·32%.

Hydrochinondikampfer-β-sulfonat, $C_6H_4(SO_3 . C_{10}H_{15}O)_2$. Kleine durchsichtige, farblose Prismen. Weniger löslich als das Resorcinderivat in den betreffenden Lösungsmitteln, wobei indessen die relative Löslichkeitsreihenfolge unverändert bleibt. Schmelzpunkt mit geringer Zersetzung 187°.

0·1113 gaben 0·2360 CO_2 und 0·0616 H_2O C: 7·97; H: 6·15
$C_{26}H_{34}O_8S_2$ erfordert C: 57·99; H: 6·32%.

Pyrogalloltrikampfer-β-sulfonat, $C_6H_3(SO_3 . C_{10}H_{15}O_3)_3$. Lange weisse, weiche Nadeln, die bei 140° weich zu werden beginnen und bei 148° schmelzen und sich zersetzen.

0·1193 gaben 0·2465 CO_2 und 0·0694 H_2O C: 56·35; H: 6·47
$C_{36}H_{48}O_{12}S_3$ erfordert C: 56·25; H: 6·25%.

Phloroglucintrikampfer-β-sulfonat, $C_6H_3(SO_3C_{10}H_{15}O)_3$. Dieses war viel schwerer herzustellen als alle frühern. Es kristallisierte aus Alkohol in winzigen, bei 104 bis 106° schmelzenden Prismen.

0·2017 gaben 0·4131 CO_2 und 0·1160 H_2O C: 55·87; H: 6·39
$C_{36}H_{48}O_{12}S_3$ erfordert C: 56·25; H: 6·25%.

University College, University of London.

Über eine allgemeine Beziehung zwischen Verdampfungswärme, Dampfdruck und Temperatur.

Von

Ivar W. Cederberg.

(Eingegangen am 17. 5. 11.)

Die Zahl der Versuche einer gesetzmässigen Beziehung zwischen der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit und andern dieselben charakterisierenden Grössen, wie z. B. kritische Daten, spezifische Volumina der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfs, Dampfdruck usw. zu erforschen, ist sehr gross. In ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist die Verdampfungswärme insofern bekannt, als mittels der von Clausius und Clapeyron thermodynamisch abgeleiteten Gleichung:

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V - v),$$

worin:

λ die molekulare Verdampfungswärme,

T die absolute Temperatur,

$\frac{dp}{dT}$ der Temperaturkoeffizient des Dampfdrucks,

V, v das Molekularvolumen des gesättigten Dampfs, bzw. der Flüssigkeit

bedeutet, die zu einer gewissen Temperatur gehörige Verdampfungswärme sich bei Kenntnis von $\frac{dp}{dT}$ und der Differenz $(V - v)$ zweifellos mit der grössten Genauigkeit berechnen lässt. Da jedoch von diesen beiden Grössen keine als Temperaturfunktion bekannt ist, muss man sie in jedem besondern Falle aus direkt experimentell ermittelten Zahlen ableiten, wodurch notwendig die Anwendung der Formel eine sehr beschränkte wird.

Ausser dieser Fundamentalgleichung sollen hier nur einige der vielen Versuche, die Verdampfungswärme direkt aus den Molekularkräften zu berechnen, erwähnt werden. Zunächst sei dann auf die Beziehungen von Bakker[1]), Mills[2]) und Dieterici[3]) verwiesen. Wie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 519 (1895).

[2]) Journ. phys. chem. **6**, 209 (1902) u. **8**, 383 u. 593 (1904).

[3]) Ann. d. Phys. [4] **25**, 569 (1909).

Nernst[1]) zeigte, lässt sich aus der Bakkerschen Gleichung die folgende Formel ableiten:

$$\lambda = \frac{27 \,.\, R^2 \vartheta_0^2}{64 \,.\, \pi_0 \,.\, v} + RT. \tag{1}$$

Hierin ist:

ϑ_0, π_0 die kritische Temperatur, bzw. der Druck,
R die allgemeine Gaskonstante.

Diese Gleichung (1) darf jedoch nur als eine grobe Annäherung betrachtet werden; sie gibt in allen Fällen bedeutend niedrigere Werte als die direkt kalorimetrisch gefundenen. Später wies Batschinski[2]) auf die Möglichkeit hin, die Gleichung (1) zu verbessern, und zwar erhielt er, unter Zugrundelegung der von Clausius modifizierten van der Waalsschen Zustandsgleichung, die genauere Formel:

$$\lambda = 2T + 6{\cdot}5 \frac{\vartheta_0^2}{T} \frac{1}{\frac{v}{\varphi_0} + 0{\cdot}44}, \tag{2}$$

worin φ_0 das kritische Volumen bezeichnet. Bemerkenswert ist, dass aus ihr die sogenannte Regel von Trouton hervorgeht, wenn man nämlich berücksichtigt, dass nach Guldberg die Quotienten $\frac{\vartheta_0}{T}$ und $\frac{v}{\varphi_0}$ für den gewöhnlichen Siedepunkt für verschiedene Substanzen nahe konstant sind.

Von besonderm Interesse scheint mir eine neuerdings von O. Pilling[3]) veröffentlichte Arbeit über eine neue Dampfdruckformel zu sein. Auf Grund hier nicht näher zu erörternder Betrachtungen leitet er nämlich folgende allgemeine, überaus einfache Beziehung ab:

$$c - \ln p = \frac{\lambda}{3T}. \tag{3}$$

Hierin bedeutet c eine von der Natur der Flüssigkeit abhängige Konstante. Durch Kombination von Gleichung (3) mit der Formel von Clausius-Clapeyron ergibt sich ferner:

$$\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} = 1 - \frac{3\,T_0}{\log e \,.\, \lambda'} \log p, \tag{4}$$

worin T_0 den gewöhnlichen Siedepunkt und λ' die molekulare Verdampfungswärme bei dieser Temperatur bezeichnen. Die nach dieser

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 242 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 369 (1903).
[3]) Physik. Zeitschr. 10, 162 (1909).

Gleichung für eine Reihe von Flüssigkeiten berechneten Dampfdrucke stehen mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung. Über den Gültigkeitsbereich der beiden Formeln (3) und (4) macht Pilling keine Angaben; doch ergibt sich aus der folgenden Überlegung, dass Gleichung (3) und somit auch Gleichung (4) nur für ein Temperaturintervall in hinreichender Entfernung von dem kritischen Gebiete gültig sein kann. Wenn sie nämlich auch dieses umfassen könnte, wäre für $T = \vartheta_0$, $p = \pi_0$, λ gleich Null und somit:

$$c = \ln \pi_0 .$$

Wird p in Atmosphären ausgedrückt, sollte demnach:

$$\frac{\lambda'}{T_0} = 3 \ln \pi_0 . \tag{5}$$

sein.

Nach der Troutonschen Regel sollte der Quotient $\frac{\lambda'}{T_0}$ für normale, d. h. sich nicht associierende Flüssigkeiten konstant sein. Doch hat Nernst[1]) gezeigt, dass dies nur, wenn man Substanzen von nicht zu sehr verschiedenen Siedetemperaturen zum Vergleich heranzieht, wirklich zutrifft, und dass z. B. bei verflüssigten Gase sehr auffällige Abweichungen vom konstanten Wert hervortreten. Nach der oben erhaltenen Beziehung (5) wären diese Abweichungen durch die Verschiedenheit im kritischen Druck bedingt, eine Folgerung, die keineswegs durch die Erfahrung bestätigt wird. Die Gleichung (3) von Pilling liefert deshalb, dem rein empirischen Charakter der Konstante c zufolge, keinen Aufschluss über die Abweichungen von der Troutonschen Regel.

Es ist jedoch möglich, wie ich im folgenden zeigen werde, für die Beziehung zwischen λ, p und T einen ähnlichen, vielleicht nicht in einem grössern Intervalle, aber immerhin für mittlere Temperaturen allgemein gültigen Ausdruck abzuleiten, der im Gegensatz zur Gleichung (3) keine empirische Konstante, sondern nur kritische Daten und von der Natur der Substanz unabhängige Zahlenfaktoren enthält. Demgemäss gibt auch diese neue Beziehung über die Abweichungen von der Troutonschen Regel völlige Aufklärung.

Kehren wir nämlich zu der in allen Temperaturgebieten streng gültigen Gleichung von Clausius-Clapeyron zurück:

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V - v),$$

so erkennen wir sogleich, dass es offenbar möglich sein wird, aus dieser

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906, Heft 1.

Formel eine wenigstens orientierende Beziehung zwischen den oben genannten Grössen abzuleiten, wenn man nur einmal für die Differenz $(V - v)$ als Temperaturfunktion einen empirischen Ausdruck finden könnte, anderseits sich $\frac{dp}{dT}$ mit hinreichender Genauigkeit aus einer angenäherten Dampfdruckformel durch Differentiation berechnen liess.

Die Frage nun, ob sich derartige, zum angegebenen Zwecke geeignete Ausdrücke empirisch ermitteln lassen, ist bejahend zu beantworten. Was zunächst die Berechnung von $(V - v)$ betrifft, so gilt die folgende von Nernst[1]) gefundene Gleichung:

$$p(V - v) = RT\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right). \tag{6}$$

Trotz ihrer grossen Einfachheit stellt diese Funktion eine ziemlich gute Annäherung dar und ist bis zu hohen Drucken allgemein verwendbar. Wird Gleichung (6) mit der Formel von Clausius-Clapeyron kombiniert, ergibt sich die Gleichung:

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right), \tag{6a}$$

durch deren Integration über ein sehr kleines Temperaturintervall eine Formel hervorgeht, die von Nernst zur thermodynamischen Berechnung von Verdampfungswärmen benutzt wird[2]).

Anstatt diese Integration auszuführen, könnte man versuchen, den Wert von $\frac{d \ln p}{dT}$ aus einer empirischen Dampfdruckformel zu ermitteln. Als eine solche bewährt sich nun in vorzüglicher Weise die von van der Waals[3]) angegebene Gleichung:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right), \tag{7}$$

worin a eine Konstante ist.

In Anbetracht der für die folgende Darlegung fundamentale Bedeutung dieser Gleichung sei sie hier etwas näher diskutiert. Bekanntlich fordert das Theorem der übereinstimmenden Zustände, dass:

$$\frac{p}{\pi_0} = f\left(\frac{T}{\vartheta_0}\right)$$

sein muss, worin die Funktion $f\left(\frac{T}{\vartheta_0}\right)$ für alle Substanzen, die gleiche

[1]) Loc cit. S. 500.

[2]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl. S. 329 (1907).

[3]) Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands. 2. Aufl. S. 147 (1899).

Form besitzt. Als empirische Näherungsgleichung für diese Temperaturfunktion wurde von van der Waals die oben angeführte spezielle Form gefunden. Es sollte also hiernach der Faktor a einen für alle Substanzen gleichen Zahlenwert besitzen. Von Guye und Mallet[1]), sowie auch von Happel[2]) und am spätesten von H. v. Jüptner[3]) ist die Gleichung (7) in weitem Umfange geprüft worden. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass sie mit einer bei ihrer grossen Einfachheit bemerkenswerten Annäherung die Dampfdruckmessungen bis zum kritischen Punkte wiedergibt. Doch erwies sich der Faktor a, wie besonders Happel betonte, stark mit der Natur der betreffenden Flüssigkeit veränderlich. Nur innerhalb gewisser Stoffgruppen besitzt die Konstante a einen nahezu gleichen Wert, nämlich bei Benutzung dekadischer Logarithmen rund 3·1. Die Veränderlichkeit des a-Wertes mit der Natur der Substanz geht aus der nachfolgenden, teils von Nernst[4]), teils von Guye und Mallet[5]) herrührenden Tabelle hervor.

Tabelle 1.

Substanz	a beob.	a ber.
Wasserstoff	1·83	1·48
Stickstoff	2·45	2·43
Schwefelkohlenstoff	2·63	2·64
Benzol	2·89	2·89
Ammoniak	2·99	2·98
Äthyläther	3·15	3·11
Anilin	3·22	3·20
Äthylalkohol	4·05	4·07

In der zweiten Kolumne sind die von mir aus thermischen Daten in später darzulegender Weise berechneten a-Werte verzeichnet worden.

Streng genommen ist jedoch der Faktor a keine Konstante, sondern muss durch eine Funktion der reduzierten Temperaturen ersetzt werden, um völligen Anschluss an die Beobachtungen zu erzielen. Die Abhängigkeit des a-Wertes von der Temperatur hat H. von Jüptner[6]) zum Gegenstand einer sehr ausführlichen Studie gemacht, doch ist sie für die folgende Berechnung von $\frac{d \ln p}{dT}$ ohne Belang, und es sollen deshalb hier der erwähnten Arbeit nur einige Zahlenangaben entnommen

[1]) Arch. sc. phys. et nat. **13**, 40 (1902).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **13**, 340 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 738 (1906) u. **60**, 101 (1907).
[4]) Loc. cit. S. 500.
[5]) cit. unter Anm. 1.
[6]) cit. unter Anm. 3.

werden, die zur Orientierung über die Grössenordnung der Variationen des a-Wertes geeignet sind.

	a
Fluorbenzol	2·893 — 3·150
Quecksilber	2·248 — 2·409
Argon	2·18 — 2·63

Durch Differentiation von der van der Waalsschen Gleichung (7) ergibt sich:

$$\frac{d \log p}{dT} = a \frac{\vartheta_0}{T^2} - \frac{da}{dT}\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right), \tag{8}$$

worin $\frac{da}{dT}$ eine noch unbekannte Temperaturfunktion darstellt. Nun hat von Jüptner[1]) gezeigt, dass allgemein a mit wachsender Temperatur anfangs abnimmt, einen Minimalwert erreicht und dann wieder ansteigt. Bemerkenswert ist, dass die dem Minimum entsprechende Temperatur in vielen Fällen in die Nähe von der gewöhnlichen Siedetemperatur liegt. Da für diese mittlern Temperaturen sich sehr kleine Werte von $\frac{da}{dT}$ ergeben, dürfte der Einfluss des zweiten Gliedes in Gleichung (8) bei der Berechnung von $\frac{d \log p}{dT}$ nur gering sein.

Wir können also angenähert setzen:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{a \,.\, \vartheta_0}{M \,.\, T^2}, \tag{9}$$

wenn der Modulus der Briggschen Logarithmen mit M bezeichnet wird. Aus dieser Gleichung erhält man, wie leicht ersichtlich, folgenden Ausdruck für $\frac{dp}{dT}$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \,.\, \log \frac{\pi_0}{p} \cdot \vartheta_0}{M \,.\, T^2\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)}. \tag{10}$$

Die Anwendung dieser Formel sei zunächst an einem Zahlenbeispiel erläutert. Es soll für Wasser der Wert von $\frac{dp}{dT}$ bei 100° mittels der Gleichung (10) berechnet werden. Folgende Tabelle enthält die von Wiebe[2]) mitgeteilten Dampfspannungswerte bei Temperaturen in der Nähe von 100° (p ist in mm Hg gezählt):

---

[1]) Loc. cit. S. 502.

[2]) Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfs. Braunschweig 1903.

T	p
372·0	733·24
372·5	746·52
373·0	760·00
373·5	773·69
374·0	787·58

Wird hieraus der Wert von $\frac{dp}{dT}$ für 373° abs. berechnet, erhält man:

$$\frac{dp}{dT} = 27{\cdot}17 \text{ mm} = 0{\cdot}03570 \text{ Atm.}$$

Für Wasser beträgt der Minimalwert von a 3·207 und liegt bei etwa 299°. Da diese Temperatur sehr beträchtlich von dem gewöhnlichen Siedepunkte abweicht, gehört das gewählte Beispiel jedenfalls nicht zu den günstigsten. Für Temperaturen unterhalb 299° ist der Wert von $\frac{da}{dT}$ negativ, für höhere Temperaturen dagegen positiv. Berechnen wir also aus Gleichung (10) $\frac{dp}{dT}$, bei 100° muss der erhaltene Wert im Einklang mit Gleichung (8) etwas zu klein ausfallen. Bei Benutzung der von Cailletet und Colardeau bestimmten kritischen Daten, nämlich $\vartheta_0 = 638{\cdot}0$, $\pi_0 = 200{\cdot}5$ Atm., erhalten wir:

$$\frac{dp}{dT} = 0{\cdot}03426 \text{ Atm.}$$

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist ja eine recht befriedigende. Die Unsicherheit in der Bestimmung von den kritischen Daten ist nur von geringem Einflusse. Wenden wir z. B. anstatt der obigen Werte die von Battelli ermittelten, nämlich:

$$\vartheta_0 = 637{\cdot}3, \quad \pi_0 = 194{\cdot}61 \text{ Atm.}$$

an, ergibt sich der nur wenig verschiedene Wert:

$$\frac{dp}{dT} = 0{\cdot}03408 \text{ Atm.}$$

Aus den Gleichungen (6a) und (10) lässt sich nun durch eine einfache Rechnung die Formel:

$$\lambda = \frac{R\,\vartheta_0 \log \frac{\pi_0}{p}\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)}{M\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)} \tag{11}$$

ableiten. Nach dem Vorangehenden sollte man erwarten, dass die nach dieser Formel berechneten λ-Werte für Temperaturen in der Nähe vom gewöhnlichen Siedepunkte mit den beobachteten gut in

Übereinstimmung stehen. Diese Erwartung bestätigt sich auch in fast allen Fällen, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht.

Tabelle 2.

p	T	ϑ_0	π_0	λ ber.	λ beob.
75·14	293	561·5	36395	7505	8104
119·25	303	—	—	7449	7988
182·35	313	—	—	7398	7865
270·17	323	—	—	7264	7742
752·74	353	—	—	7162	7268

Tabelle 2 enthält eine Berechnung der λ-Werte für Benzol bei Temperaturen zwischen 20—80°. Die unter λ beob. verzeichneten Verdampfungswärmen sind einer Arbeit von Griffiths und Marshall[1]) entnommen. Die Dampfspannungen sind Mittelwerte aus den Bestimmungen von Regnault und Young[2]). Wie man sieht, sind die berechneten λ-Werte sämtlich zu klein ausgefallen, was sich daraus erklärt, dass $\frac{da}{dT}$ im angegebenen Temperaturintervall negatives Zeichen besitzt. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist bei der Siedetemperatur des Benzols, 80°, eine sehr gute, weniger gut bei den niedrigern Temperaturen. Es ist jedoch immerhin von grossem Interesse, dass man aus den kritischen Daten die Verdampfungswärme so einfach angenähert berechnen kann. Es bewährt sich in dieser Hinsicht Gleichung (11) weitaus besser als die analogen Beziehungen (1) und (2).

Dass sie allgemein bei der Berechnung von Verdampfungswärmen bei den gewöhnlichen Siedetemperaturen sehr gut verwendbar ist, lässt die Tabelle 3 erkennen, in welcher die Werte von $\frac{\lambda'}{T_0}$, der sogenannten „Troutonschen Konstanten", für eine Anzahl Substanzen berechnet sind. Wenn p in Atm. ausgedrückt wird, erhalten wir, wie leicht ersichtlich, für den betreffenden Quotient die folgende Formel:

$$\frac{\lambda'}{T_0} = \frac{R \log \pi_0 \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right)}{M\left(1 - \frac{T_0}{\vartheta_0}\right)}. \tag{12}$$

Diese Beziehung bringt nun in der Tat die Regel von Trouton zum Ausdruck. Weil nämlich der Ausdruck $\log \pi \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right)$ nur wenig

[1]) Phil. Mag. [5] **41**, 1 (1896).

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen, III. Aufl., S. 143 (1905).

(1·5 — 2) variiert, und der Quotient $\frac{T_0}{\vartheta_0}$ nach Guldberg[1]) für verschiedene Stoffe annähernd konstant ist, muss dasselbe ebenfalls vom Quotient $\frac{\lambda'}{T_0}$ gelten. Es ist nun zunächst zu prüfen, inwieweit sich der bereits (S. 500) erwähnte Umstand, dass man für obigen Quotient ungleiche Werte bekommt, wenn Substanzen mit sehr verschiedenen Siedetemperaturen berücksichtigt werden, durch Gleichung (12) erklären lässt.

Nach einer von Nernst[2]) ausgesprochenen Ansicht sollte der Quotient $\frac{\lambda'}{T_0}$ regelmässig mit der absoluten Siedetemperatur ansteigen. Für diese Veränderlichkeit mit der Temperatur gibt er ferner folgenden Ausdruck an:

$$\frac{\lambda'}{T_0} = 9{\cdot}5 \log T_0 - 0{\cdot}007 \,.\, T_0, \qquad (13)$$

der in der Tat einen guten Überblick über die hier obwaltenden Verhältnisse liefert. In Anbetracht des Umstands, dass Gleichung (13) keine von der Natur der Substanz abhängige Konstante enthält, darf es jedoch nicht verwundern, dass sie auch in vielen Fällen versagt. Wie nämlich W. Kurbatow[3]) nachgewiesen hat, erreicht die Troutonsche Konstante in homologen Reihen einen Maximalwert für Verbindungen mit den Siedepunkten 100—125° und nimmt beim Entfernen von diesem Punkte nach beiden Seiten ab. Dieses Verhalten steht ja mit Gleichung (13) in Widerspruch. Die Beziehung (12) dagegen enthält ausser den Zahlenfaktoren noch die kritischen Daten, und es ist demnach zu erwarten, dass sie die Tatsachen besser wiedergibt als Gleichung (13).

Eine Bestätigung dafür, dass diese Annahme nicht unberechtigt ist, gibt die nachfolgende Tabelle 3, in welcher die nach den beiden Gleichungen (12) und (13) berechneten Werte der Troutonschen Konstanten neben den beobachteten verzeichnet sind.

Weil die direkt bestimmten Verdampfungswärmen meistens kaum sehr genau bestimmt sind, habe ich mit wenigen Ausnahmen nur thermodynamisch berechnete λ'-Werte benutzt[4]). Die kritischen Grössen sind Landolt-Börnsteins Tabellen, III. Auflage, 1905, entnommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 376 (1890).

[2]) Loc. cit. S. 500. Vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, S. 329 (1907).

[3]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 1493 (1909).

[4]) Bezüglich der in der Tabelle aufgeführten Daten, siehe Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 329 (1907) und Ramsay u. Marshall, Phil. Mag. [5] **41** (1896).

Tabelle 3.

Substanz	T_0	λ'	ϑ_0	π_0	$\frac{\lambda'}{T_0}$ beob.	$\frac{\lambda'}{T_0}$ ber. (I)	$\frac{\lambda'}{T_0}$ ber. (II)
Wasserstoff	20·4	248	38·5	20	12·2	12·0	12·3
Stickstoff	77·3	1362	126·5	33	17·6	17·3	17·4
Argon	86·9	1460	155·6	52·9	16·8	17·5	17·8
Sauerstoff	90·3	1664	154·2	50·8	18·4	18·4	18·0
Methan	108	1951	191·2	54·9	18·1	17·9	18·5
Ammoniak	239·6	5462	404	113	22·8	22·9	20·9
Schwefeldioxyd	261·8	6107	428·4	78·9	23·3	22·0	21·2
Äthyläther	307	6466	467·4	35·61	21·1	20·1	21·5
Schwefelkohlenstoff	319·2	6490	546·1	72·87	20·3	20·2	21·6
Äthylformiat	327·3	6912	508·3	46·83	21·1	21·0	21·6
Methylacetat	330·1	7163	506·7	46·29	21·7	21·4	21·6
Äthylacetat	350·1	7418	523·1	38·00	21·2	21·3	21·6
Methylpropionat	352·7	7718	530·4	39·51	21·9	21·2	21·7
Benzol	353·4	7268	561·5	47·89	20·6	20·3	21·7
Methylisobutyrat	365·3	7783	540·6	33·88	21·3	20·9	21·8
Äthylpropionat	372·2	8078	545·9	33·17	21·7	21·2	21·8
Propylacetat	375	8140	549·2	33·17	21·7	21·3	21·9
Methylbutyrat	375·7	7395	554·3	34·21	19·7	21·1	21·9
Anilin	456·9	10500	698·7	52·35	22·9	22·3	22·1

Man sieht, dass die Formel (12) im allgemeinen noch bessere Resultate liefert als die Nernstsche Gleichung, und es unterliegt keinem Zweifel, dass sie von allgemeinerer Brauchbarkeit ist. Leider lässt es sich nicht hinreichend prüfen, inwieweit sie die schon erwähnte Erscheinung eines Maximalwertes der Troutonschen Konstante in homologen Reihen Rechnung trägt, weil die kritischen Drucke für die höhern Glieder meistens nicht bekannt sind, aber höchst wahrscheinlich gibt sie auch für dieses Verhalten eine ausreichende Erklärung.

Schliesslich sei hier an das Verhalten der sogenannten associierenden Flüssigkeiten erinnert. Für Substanzen, wie Wasser, Alkohol usw., ist der Wert von $\frac{\lambda'}{T_0}$ beträchtlich höher als für normale Flüssigkeiten; es erklärt sich dies bekanntlich dadurch, dass hier mit der Verdampfung eine Spaltung von Doppelmolekülen verbunden ist. Versucht man deshalb, in diesem Falle den Wert von $\frac{\lambda'}{T_0}$ nach der Nernstschen Gleichung zu ermitteln, so erhält man ganz kleine Zahlen. Weil die genannten Substanzen im Gaszustande normale Dampfdichte besitzen, muss dagegen Gleichung (12) auch hier richtige Resultate geben. Dass dies wirklich zutrifft, beweisen die folgenden Zahlen:

Substanz	T_0	λ'	ϑ_0	π_0	$\frac{\lambda'}{T_0}$ beob.	$\frac{\lambda'}{T_0}$ ber. (I)	$\frac{\lambda'}{T_0}$ ber. (II)
Äthylalkohol	351·4	9448	516·1	62·96	26·9	25·4	21·7
Wasser	373·0	9650	638·0	200·5	25·9	25·2	21·8

Auf andere Verhältnisse stösst man bei Substanzen, die auch im Gaszustande merklich polymerisiert sind und deshalb anomale Dampfdichte besitzen. Als Beispiel einer derartigen Flüssigkeit sei hier Essigsäure angeführt:

Substanz	T_0	λ'	ϑ_0	π_0	$\frac{\lambda'}{T_0}$ beob.	$\frac{\lambda'}{T_0}$ ber. (I)	$\frac{\lambda'}{T_0}$ ber. (II)
Essigsäure	391·1	5562	594·6	57·11	14·2	23·1	21·9

Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, ergibt sich ein abnorm kleiner Wert von $\frac{\lambda'}{T_0}$, und die berechneten Werte weichen sehr erheblich vom gefundenen ab. Bedenken wir jedoch, dass Essigsäure im Gaszustande beim Siedepunkte ein mittleres Molekulargewicht von 97 anstatt des normalen Wertes $CH_3COOH = 60$ besitzt, müssen wir λ' entsprechend auf 97 g Essigsäure beziehen. Wir erhalten somit den Wert $\frac{\lambda'}{T_0} = \frac{8992}{391 \cdot 1} = 23 \cdot 0$, was mit den berechneten Zahlen gut übereinstimmt.

Es sei noch auf eine wichtige Beziehung hingewiesen, die sich aus Gleichung (11) ergibt. Wir erhalten nämlich:

$$a = \frac{\lambda' . M}{R . \vartheta_0 \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right)}, \qquad (14)$$

und es ist deshalb möglich, die Konstante a in der van der Waalsschen Dampfdruckformel aus thermischen und kritischen Grössen zu berechnen. In Tabelle 1 sind bereits die nach Gleichung (14) für eine Anzahl Substanzen berechneten a-Werte neben den aus Dampfspannungsmessungen abgeleiteten verzeichnet worden; die Übereinstimmung ist als eine vorzügliche zu bezeichnen.

Weil ϑ_0 annähernd gleich $^3/_2 T_0$ ist, muss, wie hier besonders bemerkt sei, einen gewissen Parallelismus zwischen a und $\frac{\lambda'}{T_0}$ existieren. Es bestätigt sich diese Folgerung in sehr auffälliger Weise, denn einerseits sind bei Gasen, wie z. B. Wasserstoff, mit sehr kleinen Werten von $\frac{\lambda'}{T_0}$ auch die a-Werte entsprechend ungewöhnlich klein, anderseits

ergeben sich anormal hohe Werte der Konstante a bei associierten Substanzen, die ja nach obigem erheblich höhere Werte von $\frac{\lambda'}{T_0}$ besitzen als normale Flüssigkeiten.

Man hat dies bisher als voneinander unabhängige Merkmale der Molekularassociation betrachtet; doch ist diese Auffassung durch obige Beziehung als unstatthaft erwiesen, denn eine Anomalie der einen Grösse muss sich notwendig auch bei der andern vorfinden.

Fassen wir die Ergebnisse der vorstehenden Betrachtungen zum Schluss zusammen, so lässt sich folgendes sagen:

1. Durch eine einfache Kombination der bekannten van der Waalsschen Dampfdruckformel:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)$$

mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron, sowie mit der von Nernst gefundenen Gleichung:

$$p(V - v) = RT\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right),$$

lässt sich eine neue Beziehung zwischen λ, p und T ableiten.

2. Diese Beziehung bewährt sich allgemein für Temperaturen in der Nähe der gewöhnlichen Siedetemperatur, und zwar weitaus besser als die von Bakker-Nernst und Batschinski abgeleiteten Gleichungen, die ebenfalls eine annähernde Berechnung von Verdampfungswärmen aus den kritischen Daten ermöglichen.

3. Da diese neue Beziehung keine empirisch zu ermittelnde Konstante enthält, liefert sie über die Abweichungen von der Troutonschen Regel völligen Aufschluss.

4. Die Konstante a in obiger Gleichung von van der Waals kann aus thermischen und kritischen Grössen berechnet werden.

Stockholm, Mai 1911.

Bücherschau.

O. Chwolson, Traité de physique, traduit par E. Davaux, Tome 3, fasc. 1: Thermométrie, Capacité calorifique, Thermochimie, Conductibilité calorifique. 408 S. fasc. 2, Thermodynamique générale. 409—744. Tome 4, fasc. 1: Champ électrique constant. 431 S. Hermann et fils, 1909. Fr. 13.—, Fr. 11.— u. Fr. 12.—.

Die Leser der Zeitschrift kennen dies Werk bereits aus den Berichten über die deutsche Ausgabe. Die vorliegende ist durch Zusätze seitens französischer Autoren vervollständigt. *W. O.*

Introduction à l'étude de la thermodynamique par R. Blondlot. Deuxième édition, entièrement refondue. VII + 125 S. Paris, Gauthier-Villars, 1909.

Dies ist das Werk eines überaus gewissenhaften und begabten Lehrers, der alle Sorgfalt darauf verwendet hat, die Entwicklung der fundamentalen Begriffe der Energetik mit aller Klarheit und Genauigkeit zu geben, deren er fähig war. So ist eine ausgezeichnete Einführung entstanden, die es wohl wert wäre, auch in deutscher Sprache herausgegeben zu werden. Denn wenn wir auch keinen Mangel an Werken gleichen Inhalts und vergleichbarer Güte leiden, so ist es erfahrungsmässig doch für den Anfänger eine ausgezeichnete Sache, denselben Inhalt in verschiedener Weise sich vermittelt zu sehen. Er lernt um so leichter das Wesentliche vom Unwesentlichen scheiden, was in diesen Dingen tatsächlich die grösste Schwierigkeit ist. *W. O.*

Die Röntgenographie in ihrem photographischen Teil von Lüppo-Cramer (Encykl. d. Photographie, Heft 67). VI + 140 S. Halle a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 4.80.

Der Titel gibt den Inhalt dieses Heftes genau genug an. Ausser der reinen Technik, die den zweiten Teil der Arbeit ausfüllt, werden noch mancherlei Beobachtungen von allgemeinerem Interesse im ersten Teil berichtet. *W. O.*

Die Bedeutung der Tropismen für die Psychologie von Jacques Loeb. 51 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 1.—.

Über das Wesen der formativen Reizung von Jacques Loeb. 34 S. Berlin, J. Springer, 1909. Preis M. 1.—.

Der Berichterstatter hat nicht unterlassen wollen, diese beiden Vorträge des genialen Physiologen auch an dieser Stelle anzuzeigen, da es sich um Dinge handelt, die den Gesichtskreis eines jeden Naturforschers erweitern. Sie stehen dem Leserkreis der Zeitschrift um so mehr nahe, als es sich um einzelne Illustrationen des Grundgedankens handelt, von denen die Untersuchungen dieses Forschers immer wieder geleitet werden: dass nämlich alle Erscheinungen des Lebens und insbesondere auch die des geistigen Lebens sich in unmittelbare Beziehung mit bestimmten chemischen Vorgängen setzen lassen. Wie sich das im einzelnen gestaltet, wird jedermann mit ganz besonderem Interesse in diesen beiden Schriften nachlesen. *W. O.*

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse von G. Krüss und H. Krüss. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage von H. Krüss und P. Krüss. XII + 284 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1909. Preis M. 8.—.

Die erste Auflage dieses Werkes hat seinerzeit merklich zur weitern Anwendung der kolorimetrischen Methoden beigetragen. In der vorliegenden Neuausgabe sind die inzwischen gewonnenen Fortschritte systematisch in den Text hineingearbeitet worden, so dass es die gleiche Wirkung auch noch jetzt wird ausüben können. *W. O.*

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse von A. Stock und A. Stähler. VII + 152 S. Berlin, J. Springer, 1909. Preis M. 4.—.

Dies ist ein zweckmässig geordnetes und auch recht modern gedachtes Laboratoriums-Hilfsbuch, das man wohl empfehlen kann, wenn es sich auch nicht eben besonders von seinen vielen Konkurrenten unterscheidet. Die als Neuerung betonte Behandlung der Massanalyse vor der Gewichtsanalyse hatte der Berichterstatter vor einem Vierteljahrhundert während seiner Rigaer Unterrichtstätigkeit eingeführt. *W. O.*

Leitfaden der chemischen Analyse von K. Birnbaum. Achte, verbesserte und vermehrte Auflage von E. Dieckhoff. X + 198 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 4.—.

Die altertümliche Form, in welcher diese Anleitung vor rund dreissig Jahren konzipiert worden war, hat sich bis in die gegenwärtige Auflage erhalten. Hieran wird nicht eben viel dadurch geändert, dass seit einigen Auflagen ein kurzer Abschnitt über die Ionenlehre in den Text eingeschaltet worden ist, und dass im zweiten Teile gelegentlich Hinweise auf ionentheoretische Auffassungen erfolgen. Es ist durchaus nötig, von vornherein die erforderlichen Begriffe einzuführen, wenn die analytische Chemie über das blosse Handwerk erhoben werden soll. Das Handwerksmässige seinerseits ist hier mit aller Sorgfalt behandelt. *W. O*

Naturgeschichte einer Kerze von M. Faraday. Mit einem Lebensabriss Faradays, herausgegeben von R. Meyer. Fünfte Auflage. 172 S. Leipzig, Quelle & Meyer, 1909. Preis M. 2.50.

Die Kindervorlesungen zu Weihnachten waren die letzte regelmässige Arbeit neben seiner Forschertätigkeit, die Faraday seinem ermattenden Gehirn abgerungen hatte. Durch sein ganzes Leben hatte sich der kinderlose Forscher das lebendigste Gefühl für die Jugend und ihre Empfindungsweise bewahrt. So gehört das vorliegende Werk zu den allerersten Jugendklassikern, und es ist erfreulich, dass es zu einem erschwinglichen Preise auch der deutschen Jugend zu Gebote steht. *W. O.*

Grundriss der Chemie für den Unterricht an den höhern Lehranstalten von F. Rüdorff. Ausgabe A, Bearbeitung von R. Lüpke. Fünfzehnte verbesserte Auflage von H. Böttger. XII + 591. Berlin, H. W. Müller, 1909. Preis M. 5.80.

Gelegentlich einer frühern Neuausgabe dieses Werkes nach dem Tode Lüpkes musste gerügt werden, dass die wertvolle Modernisierung dieses in seiner ursprünglichen Gestalt streng konservativen Chemiebuches wieder sehr stark rückwärts revidiert worden war. Inzwischen scheint der Verleger auf den sinnreichen Ge-

danken gekommen sein, sowohl die moderne Ausgabe wie die neukonservative je nach dem Bedürfnis des Abnehmers zur Verfügung zu halten, wie man auf dem schwedischen Frühstückstische regelmässig alten Käse neben neuem serviert bekommt. Jedenfalls muss man mit Genugtuung konstatieren, dass die Arbeit jenes hervorragenden Pädagogen, der insbesondere das Gebiet der Demonstrationsversuche mit ausgezeichnetem Erfolge gepflegt hatte, nun doch nicht verloren gegangen ist, sondern ihren Nutzen weiter auszuüben vermag.

Wenn etwas an dem vorliegenden Buche auszusetzen wäre, so ist es das, dass es viel zu viel Stoff für den Jugendunterricht enthält; umfasst es doch ungefähr das Pensum einer gewöhnlichen Universitätsvorlesung über anorganische Chemie. Doch das ist allerdings mehr Sache des Lehrers und der Lehrpläne, als des Lehrbuches. Im übrigen hat der Berichterstatter beim Durchblättern nichts zu beanstanden gefunden, wenn nicht, dass gelegentlich bei den Demonstrationsversuchen Gebrauch von Eigenschaften und Beziehungen gemacht wird, die zwar für die elegante Ausführung des Versuches wesentlich sind, das Verständnis des vorausgesetzten Schülers aber einigermassen überschreiten.

Doch hat, wie zu hoffen steht, die Stunde des Demonstrationsversuches überhaupt geschlagen: er muss durchaus durch das selbständige Experiment des Schülers ersetzt werden, das natürlich überall eine sehr viel einfachere Technik erfordert. *W. O.*

Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens von F. Förster. (Abh. der deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 2.) 83 S. Halle a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 3.20.

In der bekannten eingehenden und gewissenhaften Weise des Dresdener Kollegen wird die Frage nach dem normalen Potential des Eisens in Ferrosalzlösungen und die damit im Zusammenhange stehende der Passivierung behandelt. *W. O.*

Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten von K. Teichert. (Die chemische Analyse von B. M. Margosches, Bd. 8 und 9.) 374 S. Stuttgart, F. Encke, 1909. Preis M. 11.40.

Mit ersichtlicher Liebe und Hingabe und in einem weitern Sinne, als dem einer blossen Arbeitsanweisung hat der Verfasser seinen Gegenstand behandelt. Dadurch hat das Buch den fruchtbringenden Charakter gewonnen, dass es überall zu neuen Arbeiten anregt. *W. O.*

Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen von The Svedberg. XII + 507 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1909. Preis M. 16.—.

In der schnell sich entwickelnden Kolloidchemie hat der Verfasser dieses Werkes sich alsbald einen ausgezeichneten Namen erworben. So wird man das vorliegende Buch, in welchem er seine eigenen umfassenden Forschungen in die Gesamtheit der hergehörigen Arbeiten einordnet und eine erschöpfende Darstellung des ganzen Gebietes bringt, mit Interesse und Dank entgegennehmen, und auch der dem Gebiete noch fern Stehende wird sich der enormen Mannigfaltigkeit neuer und merkwürdiger Tatsachen erfreuen, welche diese junge Wissenschaft überall, so auch hier, hervorgebracht hat *W. O.*

Neue Untersuchungen über die Passivität von Metallen.

Von

Ernst Grave.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 6. 11.)

Inhalt:

§ 1. Einleitung.

Nach ihrem elektromotorischen Verhalten lassen sich die Metalle in zwei Gruppen einteilen. Bei der ersten, der bei weitem die meisten Metalle angehören, ist der Potentialsprung lediglich eine Funktion der Zusammensetzung der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten. Bei der zweiten Gruppe, zu der vorzüglich Eisen, Nickel und Chrom gehören, ist der Potentialsprung auch noch abhängig vom Zustand des Metalls selbst, d. h. die Metalle sind aktivierbar und passivierbar.

Behufs Erklärung dieser Erscheinungen sind im wesentlichen drei Theorien aufgestellt worden, nämlich 1. die Oxyd-, 2. die Wertigkeits- und 3. die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie.

Nach der Oxydtheorie, welche zuerst von Faraday ausgesprochen worden ist, ist das passive Metall von einer feinen Oxydhaut bedeckt, die es vor weitern Angriffen schützt. Faraday kam zu dieser Ansicht, weil:

1. alle bis dahin bekannten Passivierungsmethoden sich als Oxydationsprozesse deuten liessen,

2. weil ein mit Eisenoxyduloxyd bedecktes Eisen in Säuren unlöslich ist, und

3. weil passives Eisen durch blosses Abschmirgeln, also durch eine einfache Oberflächenerneuerung aktiv wird.

Die zweite Theorie, die sogenannte Wertigkeitstheorie, ist zuerst von Hittorf[1]) kurz angedeutet worden; Krüger und Finkelstein[2]) und W. J. Müller[3]) haben sie weiter auszubauen versucht. Die Grundlage derselben bildet die Annahme, dass die Passivität die Folge einer Umwandlung in edlere Modifikationen ist.

Nach der Ansicht von Krüger, der Finkelstein beitritt, sind die verschiedenen Wertigkeitsstufen, die ein Metall anzunehmen vermag, in den festen Metallen in bestimmter von der Temperatur und sonstigen Bedingungen abhängiger Konzentration vorhanden, und ferner hängt das elektrochemische Verhalten der Metalle von den Konzentrationsverhältnissen dieser verschiedenen Wertigkeitsstufen ab. Je nachdem eine edle oder unedle Wertigkeitsstufe überwiegt, zeigt das Metall ein edles oder unedles Verhalten.

Die Hauptstütze für die Wertigkeitstheorie liefern die Untersuchungen Hittorfs an Chrom[4]). Hittorf fand, dass das Chrom im aktiven Zustand zweiwertig, im passiven sechswertig ist. Trotzdem spricht sich Hittorf vor allem in seiner letzten Arbeit nicht entschieden zugunsten der Wertigkeitstheorie aus, schreibt vielmehr allgemein: „In der Passivität liegt offenbar ein Zwangszustand der Moleküle vor", ohne anzugeben, wodurch dieser Zwangszustand bedingt wird.

Die dritte zur Erklärung der Passivität aufgestellte Theorie ist die zuerst von Le Blanc[5]) ausgesprochene Reaktionsgeschwindigkeitstheorie: Die Erscheinungen der Passivität haben ihre Ursache in einer geringen Ionenbildungsgeschwindigkeit der Metalle. Eine spezielle Fassung gaben der Theorie unter andern C. Fredenhagen[6]) und Muthmann und Frauenberger[7]), welche die Ursache der Passivitätserscheinungen in

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 6—8 (1899); Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 577 (1904) und Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 661 (1905).

[4]) a. a. O.

[5]) Boltzmann, Festschrift, S. 183 (1904).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 1 (1903); **63**, 1 (1908).

[7]) Sitzungsber. d. Kgl. bayr. Akad. d. Wissensch. **34**, 201 (1904).

der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs mit den passivierbaren Metallen und der hierdurch ermöglichten Ausbildung von Sauerstoffbeladungen (Fredenhagen) oder Metallsauerstofflegierungen (Muthmann und Frauenberger) suchten. Zu den Anhängern und Umgestaltern der Reaktionsgeschwindigkeitstheorie muss auch F. Förster[1]) gezählt werden. Seine Anschauungen sind in vieler Hinsicht diametral entgegengesetzt denen aller andern Forscher, welche auf diesem Gebiete gearbeitet haben. Während nämlich bis dahin das aktive Verhalten des Eisens als das normale angesehen und infolgedessen die Ursache der Passivität gesucht wurde, kommt Förster zu dem Ergebnis, dass das reine Eisen passiv sei und erst durch Zusatz eines beschleunigenden Katalysators aktiv werde. Dieser Katalysator ist mit Eisen legierter Wasserstoff. „Es ergibt sich, dass diese Vorstellung, unter Umständen mit der Oxydhauttheorie vereinigt, fast alle bisher betreffs der Passivität und Aktivität bekannten Erscheinungen einheitlich zusammenzufassen gestattet." Ich werde auf die Arbeit noch mehrfach zurückkommen.

Die Tatsache, dass über das Wesen und die Ursache der Passivität so verschiedenartige Theorien aufgestellt werden konnten, die auch heute noch vertreten werden, erhellt zur Genüge, dass keine der angegebenen Anschauungen in ihrer jetzigen Formulierung und Begründung frei von Bedenken ist.

§ 2. Kritik der vorhandenen Theorien[2]).

Gegen die Oxydtheorie trat zunächst Hittorf mit grosser Entschiedenheit und Erfolg auf. Machten manche Einwände von ihm die Oxydtheorie schon bedenklich, so lässt folgender als „experimentum crucis" bekannte Versuch Hittorfs die Oxydtheorie als Erklärungsform für die Ursache der Passivität nicht mehr zu.

Wurde Chrom zur Kathode eines stärkern Stroms gemacht in HJ, so wurde es darin bleibend aktiv, so dass es in kalter verdünnter Lösung HJ langsam zersetzte, als CrJ_2 sich löste und feine Wasserstoffbläschen von seiner Oberfläche aufsteigen liess. Wurde nun dieses aktive Chrom, während es dem Wasserstoff das Jod entzog und band, zur Anode eines stärkern Stroms gemacht, so hörte dieser Vorgang plötzlich auf, am Chrom erschien freies Jod und fiel in dunklen Schlieren

[1]) Abhandl. der deutschen Bunsengesellschaft II (1909).

[2]) Da ich in Starks Jahrbuch der Radioaktivität 8 (1911) eine ausführliche Darstellung und Kritik der bisher aufgestellten Passivitätstheorien gegeben habe, so beschränke ich meine Darlegungen hier auf das Notwendigste.

herab. Das Chrom vermochte also nicht mehr das Jod zu binden und war inaktiv. Durch einfachen Stromwechsel liessen sich die beiden Zustände beliebig oft ineinander überführen. Da Jod nie Wasser zersetzt, da die Lösung von *HJ* auch ganz frei von Sauerstoff der Luft ist, so fehlt hier Sauerstoff, der eine Oxydhaut veranlassen könnte, gänzlich. Auch geht das Chrom aus diesem Prozess nach der Abspülung ohne Gewichtsänderung hervor, auch ebenso metallglänzend, wie es anfangs war; irgend eine unbekannte, in Wasser unlösliche Jodverbindung ist nicht vorhanden und kann daher die Inaktivität nicht bedingen.

Gleich vernichtend für die Oxydtheorie sind die Beobachtungen von Müller und Königsberger[1]), die passive und aktive Metalle auf ihr optisches Verhalten untersuchten. Alle ihre Versuche, auf passivierten Metallen mit optischen Hilfsmitteln das Vorhandensein von Oxydschichten nachzuweisen, führten zu negativen Resultaten. Da noch eine ganze Reihe von andern bisher nicht widerlegten Tatsachen gegen die Oxydtheorie sprechen, so kommt sie nach meiner Meinung als Erklärung für des Wesen der Passivität nicht mehr in Betracht.

Auch gegen die Wertigkeitstheorie lassen sich so schwere Bedenken geltend machen, dass man sie kaum wird aufrecht erhalten können.

In allen Fällen nämlich, wo ein Element in verschiedenen Modifikationen bekannt ist, bedarf es beträchtlicher, experimentell nachweisbarer und rechnerisch festzustellender Energiemengen, um die Umwandlung aus der einen in die andere Modifikation zu bewirken. Zur Überführung eines Metalls aus dem aktiven in den passiven Zustand oder umgekehrt genügt es, das Metall einen Augenblick zur Anode oder Kathode eines genügend grossen elektrischen Stroms zu machen. Die Umwandlung vollzieht sich also, ohne dass eine nennenswerte Energiemenge aufgewandt würde. Auch die Plötzlichkeit des Überganges aus dem einen in den andern Zustand spricht gegen eine Umwandlung in eine andere Modifikation, die unter allen Umständen eine gewisse Zeit in Anspruch nehmen müsste. Dieses Bedenken wird auch von Finkelstein selbst anerkannt, während W. J. Müller nach seiner Theorie die Erscheinung erklären zu können glaubt. Da jedoch die Grundvoraussetzungen der Müllerschen Theorie so gewagt sind, dass sowohl C. Fredenhagen wie F. Förster verzichten, in eine Diskussion der Theorie einzutreten, glaube ich, hier von einer eingehenden Betrachtung

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 413 u. 797 (1904); **6**, 847 (1905); **7**, 796 (1906); Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 559 (1907).

derselben Abstand nehmen zu können, zumal ich mich in einer andern umfangreichern Arbeit[1]) ausführlich damit befasst habe.

Zu dritt zeigen alle in verschiedenen Modifikationen bekannten Elemente in den einzelnen Modifikationen ein völlig voneinander abweichendes optisches Verhalten. Man denke nur an Diamant-Graphit-Kohle oder an roten und gelben Phosphor, deren Verschiedenheit direkt in die Augen fällt. Der Umstand, dass Müller und Königsberger trotz der Feinheit ihrer Messungen nicht das geringste veränderte optische Verhalten bei aktiven und passiven Metallen fanden, spricht also nicht nur gegen die Oxyd-, sondern auch gegen die Wertigkeitstheorie.

Sehe ich aus den angeführten Gründen auch in der Wertigkeitstheorie keine mit der Erfahrung hinlänglich übereinstimmende Erklärungsform, so bleibt von den aufgestellten Theorien die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie allein übrig.

Die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie in ihrer allgemeinen Formulierung von Le Blanc[2]) ist keine Theorie im eigentlichen Sinne, vielmehr ein Ausdruck der beobachteten Tatsachen. Fassen wir sie zusammen mit der bekannten Nernstschen[3]) Vorstellung, der annimmt, dass die Metalle einen bestimmten Lösungsdruck besitzen, d. h. mit einem gewissen Druck Ionen in den Elektrolyten hineinschicken, und der den Potentialsprung berechnet aus diesem Lösungsdruck und dem osmotischen Gegendruck, den die Ionen des Elektrolyten der Lösungstension des Metalls entgegensetzen, so lautet sie: im passiven Zustand ist der Lösungsdruck ein kleinerer als im aktiven Zustand.

Es erhebt sich nun die Frage nach der Ursache der kleinen, bzw. grossen Ionenbildungsgeschwindigkeit. Der Gedanke liegt nahe, dass hierbei ein beschleunigender oder verzögernder Katalysator eine Rolle spielt.

Von diesem Gedanken ausgehend, habe ich zunächst alle im Eisen und Nickel enthaltene Verunreinigungen, ferner die bei der Passivierung, bzw. Aktivierung auftretenden Produkte auf ihre verzögernde, bzw. beschleunigende Wirkung untersucht. Es hat sich dabei ergeben, dass keine bei der Passivierung auftretenden Produkte imstande sind, Eisen oder Nickel ein so tiefes Potential zu erteilen, wie diese Metalle im passiven Zustand besitzen; auch vermochte dies keine der im Eisen oder Nickel enthaltenen Verunreinigungen. Daraus schliesse ich, dass kein verzögernder Katalysator die Ursache der Passivität ist. Aus einer

[1]) Starks Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik VIII (1911).

[2]) a. a. O.

[3]) Lehrb. der theoretischen Chemie.

grossen Anzahl von Versuchen ergab sich, dass das Wasserstoffion die Lösungstension stark vergrössert. Hieraus ziehe ich das Resultat, dass das reine Eisen passiv ist, dass es aber durch die Gegenwart des positiv geladenen Wasserstoffions, das als beschleunigender Katalysator wirkt, aktiv wird. Zum Schluss suche ich alle hierher gehörigen Erscheinungen auf Grund der neu gewonnenen Vorstellung einheitlich zusammenzufassen.

§ 3. Untersuchungen über den Einfluss der in Eisen und Nickel enthaltenen Verunreinigungen auf die Ionenbildungsgeschwindigkeit.

Versuchsanordnung.

Um den Einfluss der in Eisen und Nickel enthaltenen Verunreinigungen auf die Passivität zu untersuchen, benutzte ich die folgende von C. Fredenhagen[1]) angegebene Anordnung (Fig. 1).

a ist eine Platinelektrode von 3.4 cm Oberfläche, *b* die zu polarisierende Elektrode und *c* eine Normalelektrode, gegen die das Potential der zu passivierenden Elektroden bestimmt wurde. Die Potentialmessung geschah in bekannter Weise mit Hilfe des als Nullinstrument dienenden Galvanometers *d* und der Messbrücke *ef*. Die zur Polarisation der zu beobachtenden Elektroden nötige Spannung wurde von der Brücke *gh* abgenommen. Das Galvanometer *i* mass den in dem Stromkreis *libag* fliessenden Polarisationsstrom, das Präzisionsvoltmeter *k* mass die Polarisationsspannung.

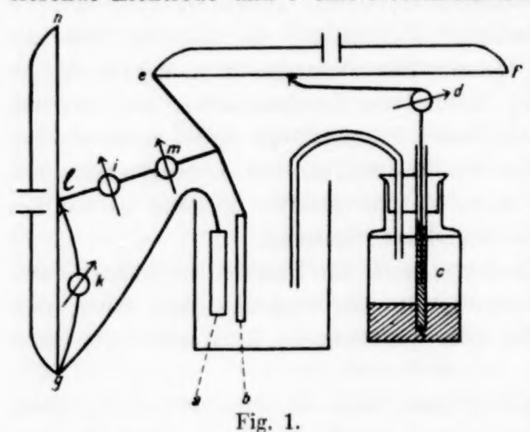


Fig. 1.

Die beiden Deprez-d'Arsonval-Galvanometer *d* und *i* hatten eine Empfindlichkeit von 2.10^{-9}, resp. $2{\cdot}5.10^{-7}$. Bei den meisten Untersuchungen wurde ihre Empfindlichkeit durch geeignete Nebenschlüsse herabgesetzt. Zur direkten Messung des Polarisationsstroms war zeitweise noch ein Präzisionsampèremeter *m* von Siemens & Halske eingeschaltet.

Die verwandte Normalelektrode war vom Quecksilber-Kalomeltypus,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 1 (1903).

hergestellt nach Angaben von Ostwald, mit 1-norm. KCl-Lösung. Die Spannung wurde zu 0·56 Volt angenommen. Zur Vermeidung des Einflusses der Diffusion war in der Anordnung noch ein in der Zeichnung ausgelassenes Zwischengefäss, das ebenfalls mit 1-norm. KCl-Lösung beschickt war, und das durch mit Wattebäuschchen versehene Kapillare mit dem Elektrodengefäss und der Normalelektrode verbunden war.

I. Eisenlektroden.

a) Technisches Eisen.

Gewöhnlicher Eisendraht von 2 mm Durchmesser und etwa 2 qcm freier Oberfläche. Der übrige Teil des Drahtes war in eine Glasröhe eingekittet; Elektrolyt: 1-norm. Schwefelsäure.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten: Voltmeter k die an Voltmeter k abgelesene Spannung, Brücke gh, die aus der Brückenstellung berechnete Spannung; der Polarisationsstrom ist der am Galvanometer i abgelesene Strom.

Die am Voltmeter k und aus der Brückenstellung gh berechneten Potentiale stimmen, besonders wenn ein starker Strom fliesst, nicht miteinander überein; es rührt dies daher, dass infolge des Stroms das Potential sinkt, weil die Elektrizität nicht genügend schnell aus dem Akkumulator nachfliessen kann. Die tatsächlich vorhandene Spannung gibt daher nur das Voltmeter k an. In dem Augenblick, wo das Metall passiv wird, und der Strom infolgedessen sehr klein wird, zeigt das Voltmeter k daher stets einen Sprung. Da es nicht möglich ist, in diesem Augenblick einen bestimmten Wert der Spannung am Voltmeter abzulesen, habe ich, um die Tabellen miteinander zu vergleichen, nur die aus der Brückenstellung berechneten Werte berücksichtigt. Die hieraus gezogenen Schlüsse sind selbstverständlich identisch mit denen, die aus den Angaben des Voltmeters folgen würden.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisations-strom in Amp. 10^{-8}	Potential Fe/H_2SO_4 in Volt
0	0	0	0	— 0·0136
1	0·16	0·3	58	— 0·1316
3	0·20	0·6	100	— 0·1326
4	0·29	0·9	161	— 0·1536
6	0·40	1·2	239	— 0·1834
10	0·50	1·65	598	— 0·1928
15	0·76	1·8	816	— 0·3836

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential Fe/H_2SO_4 in Volt
16	0·84	1·85	991	— 0·4642
18	1·1	1·9	1223	— 0·5630
20	1·26	1·93	1353	— 0·7032
21	1·83	1·93	45	— 1·8766
27	1·6	1·7	0	— 1·7616
29	1·3	1·3	0	— 1·6072
31	0·92	1·0	0	— 1·2902
33	0·75	0·8	0	— 1·1324
34	0·48	0·5	0	
35	0·26	0·5	127	— 0·0838
36	0	0	0	+ 0·0132

Bei der angelegten Spannung von 1·93 Volt tritt die Passivität ein. Der Polarisationsstrom sinkt innerhalb einer Minute von $1353 . 10^{-3}$ Amp. auf $45 . 10^{-3}$ Amp., während gleichzeitig das Potential der Eisenlektrode um 1·1734 Volt edler wird. Bei der an der Brücke abgelesenen Spannung 0·5 Volt steigt der Polarisationsstrom von 0 auf $127 . 10^{-3}$ Amp. innerhalb 1 Minute. Das Potential der Eisenelektrode war 1·0486 Volt unedler als bei einer Brückeneinstellung von 0·8 Volt. Das Eisen wurde also bei der angelegten Spannung 0·5 Volt wieder aktiv.

b) Elektrolytisches Eisen.

Ein Eisendraht von gleicher Oberfläche wie der bei a) verwandte, wurde elektrolytisch mit einer Eisenschicht überzogen, die auf folgende Weise[1]) hergestellt war.

1 g Ferrisulfat und 6 g Ammoniumoxalat werden einzeln in einer Gesamtmenge von 150 ccm Wasser gelöst und hinterher zusammengegeben. Die erhaltene Lösung zeigt eine klare grüne Färbung. Die Dauer der Elektrolyse betrug 14 Stunden; die Stromdichte 0·05 Amp. pro qcm bei einer angelegten Spannung von 3·95 Volt. Der erhaltene Überzug war gleichmässig blank und stahlgrau. Die verwandten Salze waren als chemisch rein bezogen, wurden aber trotzdem noch einer besondern Reinigung durch Umkristallisieren unterworfen.

Vor der Messung wurde der so gewonnene Eisenstab noch sorgfältig mit destilliertem Wasser abgewaschen. Gemessen wurde wiederum gegen 1-norm. Schwefelsäure.

[1]) Neumann: Elektrolyse als Hilfsmittel zur quantitativen Analyse.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential $Fe/1$-n. H_2SO_4 in Volt
0	0	0	0	— 0·0144
2	0·16	0·3	105·8	— 0·1108
3	0·2	0·6	157·6	— 0·1316
4	0·3	0·9	225	— 0·1574
5	0·4	1·2	304·9	— 0·1900
7	0·46	1·5	503·6	— 0·2686
8	0·66	1·7	720·7	— 0·3554
9	0·83	1·8	910·8	— 0·4482
11	1·13	1·9	1224·3	— 0·56
13	1·84	1·95	43·86	— 1·9264
15	1·87	1·98	9·24	— 1·983
17	1·42	1·5	0·46	— 1·6174
18	1·03	1·1	0	— 1·2638
20	0·83	0·9	0	— 1·0864
21	0·66	0·7	0	— 0·9094
23	0·19	0·5	128·8	— 0·1004
24	0·13	0·3	101·2	— 0·085
25	0·06	0·1	57·9	— 0·058
26	0	0	0	+ 0·0082

Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen gewöhnlichem technischen Eisen und elektrolytischem Eisen eine vollkommene ist. Bei beiden Versuchen ist eine angelegte Spannung von 1·9 Volt nicht ausreichend zur Herbeiführung der Passivität, während eine kleine Erhöhung — im einen Falle um 0·03 Volt, im andern Falle um 0·05 Volt — genügt, um das Metall in den passiven Zustand überzuführen. Der Polarisationsstrom ist bei der angelegten Spannung von 1·9 Volt $1223 \, . \, 10^{-3}$ Amp., resp. $1224{\cdot}3 \, . \, 10^{-3}$ Amp.; er sinkt nach Eintritt der Passivität auf $45 \, . \, 10^{-3}$, resp. auf $43{\cdot}86 \, . \, 10^{-3}$ Amp. Auch die Differenz im Potential der polarisierten Elektrode, zwischen dem letzten aktiven und ersten passiven Wert beim Übergang vom aktiven in den passiven Zustand, ist nahezu gleich.

Eisen, unrein	1·3136 Volt
Eisen, elektrolyt.	1·3664 „

Die Differenz zwischen diesen beiden Werten wird nahezu gleich Null, wenn man die um 0·02 Volt höhere angelegte Spannung beim elektrolytischen Eisen in Betracht zieht.

Auch beim Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand ist die Differenz im Potential der polarisierten Elektroden nahezu die gleiche, ebenso wie das Übergangspotential in beiden Fällen übereinstimmt.

II. Nickelelektroden.

a) Technisches Nickel.

Die Untersuchungen an Eisen wurden an Nickel wiederholt. Die angewandten Nickelstäbe, die ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Vereinigten Nickelwerke Schwerte verdanke, hatten ebenfalls einen Durchmesser von 0·2 cm und eine von der umhüllenden Glasröhre freie Oberfläche von 2 qcm.

Um in der Konzentration zu wechseln, nahm ich willkürlich eine $^1/_5$-norm. Schwefelsäure.

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential Ni/H_2SO_4 in Volt
0	0	0	0	— 0·3698
2	0·28	0·3	13·5	— 0·4626
4	0·52	0·6	117·6	— 0·5412
5	0·72	0·9	322·4	— 0·7114
	0·82	1·1		
7	1·03	1·1	2·3	— 1·2772
9	1·22	1·3	2·3	— 1·4854
10	1·42	1·5	2 3	— 1·5962
12	1·61	1·7	7·8	— 1·6884
14	1·8	1·9	20·2	— 1·8244
15	1·84	1·95	24·8	— 1·8640
16	1·41	1·5	4·1	— 1·5942
18	1·03	1·1	0·92	— 1·4064
19	0·83	0·9	0·46	— 1·2748
21	0·57	0·6	0·46	— 1·0432
23	0·29	0·3	0·46	— 0·792
	0·1	0·1	0·46	
25	0·09	0·1	1·84	— 0·4022
26	0	0	0	— 0·2372

Bei der angelegten Spannung 1·1 Volt geht das Nickel in den passiven Zustand über. Bei der Erhöhung der angelegten Spannung von 0·9 Volt auf 1·1 Volt sinkt der Polarisationsstrom von $322{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$ Amp. auf $2{\cdot}3 \,.\, 10^{-4}$ Amp., während gleichzeitig das Potential der polarisierten Elektrode um 0·5658 Volt edler wird. Bei der angelegten Spannung 0·1 Volt kehrt das Nickel in den aktiven Zustand zurück. Der Polarisationsstrom steigt plötzlich von $0{\cdot}46 \,.\, 10^{-4}$ Amp. auf $1{\cdot}84 \,.\, 10^{-4}$ Amp., und das Potential der polarisierten Elektrode wird bei Erniedrigung der angelegten Spannung von 0·3 Volt auf 0·1 Volt um 0·3898 Volt unedler.

b) Elektrolytisches Nickel.

Zur Elektrolyse, die ebenfalls nach Vorschrift von Neumann ausgeführt wurde, diente eine Lösung, bestehend aus 1 g Nickelsulfat + 6 g Ammoniumoxalat + 30 ccm Ammoniak + Wasser 200 ccm.

Der überzogene Nickelstab hatte gleiche Dimensionen wie der bei IIa) benutzte. Es wurde elektrolysiert bei einer Spannung von 3·95 Volt und einer Stromdichte von 0·02 Amp. pro Quadratzentimeter. Die Elektrolyse wurde wiederum mehrere Stunden fortgesetzt, um eine aufgelagerte Deckschicht von hinlänglicher Dicke zu erhalten. Der Überzug war glänzend, ziemlich gleichmässig und nicht schwammig.

Wie bei Eisen wurde auch hier möglichste Sorgfalt auf die Reinheit der verwandten Substanzen verwandt.

Tabelle 4.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential Ni/H_2SO_4 in Volt
0	0	0	0	— 0·1694
1	0·28	0·3	54·1	— 0·3384
3	0·48	0·6	138	— 0·4810
4	0·65	0·9	300·3	— 0·6736
	0·82	1·1	344	
6	1·03	1·1	3·22	— 1·2040
9	1·42	1·5	5·43	— 1·5942
11	1·80	1·9	35·42	— 1·8296
13	1·42	1·5	3·22	— 1·6018
15	1·03	1·1	0·92	— 1·3984
16	0·83	0·9	0	— 1·2524
18	0·57	0·6	0	— 1·0042
20	0·29	0·3	10·1	
21	0·28	0·3	12·4	— 0·3816
22	0·095	0·1	4·14	— 0·2702
23	0	0	0	— 0·1862

Tabelle 4 zeigt eine völlige Übereinstimmung mit Tabelle 3. In beiden Fällen geht bei einer angelegten Spannung von 1·1 Volt das Nickel in den passiven Zustand über. Der Polarisationsstrom sinkt in Tabelle 3 von $322{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$ Amp. bei der angelegten Spannung 0·9 Volt, auf $2{\cdot}3 \,.\, 10^{-4}$ Amp. bei der Spannung 1·1 Volt; gleichzeitig wird das Potential der polarisierten Elektrode um 0·5658 Volt edler. In Tabelle 4 sinkt der Polarisationsstrom bei der angelegten Spannung 1·1 Volt in einem Augenblick von $344{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$ Amp. auf $3{\cdot}22 \,.\, 10^{-4}$ Amp., während das Potential der polarisierten Elektrode bei der gleichen Spannung um 0·5304 Volt edler war als bei der angelegten Spannung 0·9 Volt. Auch

beim Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand zeigen die beiden Versuchsreihen eine fast völlige Übereinstimmung.

Die in den Tabellen 1 bis 4 ausgeführten Untersuchungen beweisen also, dass die im technischen Eisen oder Nickel enthaltenen Verunreinigungen das Verhalten der passivierbaren Metalle nicht beeinflussen, also für die Erklärung der Passivität nicht in Frage kommen.

Da andere Beobachter zu dem gleichen Ergebnis kommen, mögen die angeführten Versuche genügen.

§ 4. Untersuchung des Einflusses der bei der Passivierung, bzw. Aktivierung auftretenden Produkte auf die Ionenbildungsgeschwindigkeit.

Da nach dem Vorhergehenden die im Eisen und Nickel enthaltenen Verunreinigungen keinen Einfluss auf die Aktivierung und Passivierung ausüben, so können nur noch die bei der Reaktion auftretenden Produkte als beschleunigende oder verzögernde Katalysatoren in Betracht kommen.

Da die passivierbaren Metalle sowohl sehr hohe als auch sehr tiefe und schliesslich im gewöhnlichen Zustand meistens mittlere Potentiale zeigen, und es zunächst ganz ausgeschlossen ist, zu entscheiden, in welchem von diesen drei Fällen wir das wahre Potential des reinen Metalls vor uns haben, so stehen uns drei Erklärungsmöglichkeiten offen. Man kann nämlich entweder annehmen, dass das reine Metall das aktive ist: dann gilt es, die Ursache des passiven Zustands zu ergründen. Oder man kann die Hypothese an die Spitze stellen, dass das reine Metall passiv ist: dann gilt es, die Aktivität zu erklären. Macht man schliesslich die Annahme, dass das mittlere Potential das dem reinen Metall eigentümliche ist, so muss man den Grund sowohl für den aktiven als auch für den passiven Zustand anzugeben suchen. Dass im letzten Fall die Erklärung voraussichtlich komplizierter wird als in den vorhergehenden Fällen, liegt auf der Hand. Aber solange wir nicht wissen, welches Potential dem reinen Metall zukommt, ist die Möglichkeit, dass das mittlere Potential das wahre ist, nicht von der Hand zu weisen.

Ich gehe bei den nächsten Untersuchungen von der Annahme aus, dass wir im aktiven Zustande das reine Metall vor uns haben, dass also die passiven Potentiale bedingt werden durch irgend einen verzögernden Katalysator.

Nimmt man an, dass in allen Fällen ein und derselbe Stoff die Änderung des elektromotorischen Verhaltens der passivierbaren Metalle bedingt, eine Annahme, welche die in allen Fällen gleiche Wirkung berechtigt erscheinen lässt, so kann man, bei der vorher gemachten Voraussetzung, dass wir im aktiven Zustand das reine Metall haben, von vornherein eine Reihe der bei der Passivierung neu entstehenden Körper ausscheiden. So können Stickstoffverbindungen des Sauerstoffs nicht in Frage kommen, die eventuell bei der Passivierung durch HNO_3 eine Rolle spielen; ebensowenig Chromsäure usw.

Es bleiben übrig Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Sauerstoff und naszierender Sauerstoff.

I. Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd.

Ich habe zunächst Wasserstoffsuperoxyd und Ozon auf ihre Wirksamkeit untersucht. Von Ozon hat Hallwachs[1]) nachgewiesen, dass es in den Metallen stark aufgenommen wird, ohne zu oxydieren. Es lag daher die Vermutung nahe, dass dies der wirksame Stoff ist.

Ich benutzte im folgenden wieder die frühere Anordnung, da die Versuche, einen dauernd passiven Zustand durch Eigenstrom zu erzielen, scheiterten. Von gewisser Dauer aber muss die Passivität sein, um zuverlässige Beobachtungen zuzulassen.

Das verwandte Wasserstoffsuperoxyd (purissim.) war von Merck, Darmstadt, bezogen. Es enthielt 30 Gew.-% Wasserstoffsuperoxyd.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet „Potential" stets das Potential des Metalls gegen den betreffenden Elektrolyten.

Tabelle 5.

a) Eisen und H_2O_2.

Stahldraht in 1-norm. Schwefelsäure, der auf 150 ccm Säure 0·75 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-% beigefügt sind.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·0844
2	0·05	0·3	56·1	— 0·2042
3	0·08	0·6	78·2	— 0·2304
4	0·14	0·9	98	— 0·2664
6	0·25	1·2	125·7	— 0·3262
7	0·41	1·5	176·3	— 0·4232
	0·8	1·8	304·9	
10	1·64	1·8	16·10	— 1·8660
13	1·64	1·8	14·7	— 2·1106

[1]) Phys. Zeitschr. 5, 489 (1904); Ann. d. Physik [4] 23, 459 (1907).

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gk	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential in Volt
15	1·75	1·9	18·4	— 2·1476
17	1·37	1·5	3·23	— 2·0726
18	1·00	1·1	1·38	— 1·8992
19	0·64	0·7	0·92	— 1·5578
20	0·28	0·3	0·46	— 1·2206
21	0·095	0·1	0	— 1·0606
22	0	0	0	— 0·9228
23	0	0	0	— 0·0264

Eine angelegte Spannung von 1·8 Volt genügt zur Herbeiführung des passiven Zustands. Der Polarisationsstrom sinkt plötzlich von $304{\cdot}9 \,.\, 10^{-3}$ Amp. auf $16{\cdot}1 \,.^{-3}$ Amp. Das Potential der polarisierten Elektrode sinkt bei Erhöhung der angelegten Spannung von 1·5 auf 1·8 Volt, von — 0·4232 auf — 2·1106 Volt. Erst zwei Minuten nach Aufhebung der angelegten Spannung war das Metall aus dem passiven in den aktiven Zustand zurückgekehrt. Die Rückkehr geschah, wie stets bei Eisen, sehr plötzlich.

Tabelle 6.

Stahldraht in 1-norm. Schwefelsäure, der auf 150 ccm 1·5 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-% zugesetzt wurde.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·0638
2	0·13	0·3	43·9	— 0·1782
4	0·18	0·6	64·7	— 0·2022
5	0·26	0·9	84·8	— 0·2292
7	0·38	1·2	113·8	— 0·2866
8	0·43	1·5	181·1	— 0·3756
10	0·62	1·7	256·7	— 0·4938
12	1·05	1·9	407·5	— 0·8522
13	1·63	1·9	54·2	
14	1·73	1·9	31·1	— 2·0756
16	1·8	1·95	29·8	— 2·1384
20	1·58	1·7	11·5	— 2·1162
22	1·27	1·4	6·9	— 2·0912
23	1·0	1·1	2·3	— 1·980
25	0·73	0·8	0·92	— 0·7376
27	0·46	0·5	0·92	— 1·4792
29	0·27	0·3	0·92	— 1·2992
31	0·095	0·1	0·92	— 1·1128
33	0·05	0·5	0·92	— 1·0936
35	0·02	0·02	0·92	— 1·0650
36	0	0	0	— 0·9136
38	0	0	0	— 0·9136
40	0	0	0	— 0·0584

Bei der angelegten Spannung 1·9 Volt tritt die Passivität auf. Der Polarisationsstrom sinkt von $407 \cdot 5 . 10^{-3}$ Amp. auf $31 \cdot 2^{-3}$ Amp. innerhalb zwei Minuten ohne eine Änderung der angelegten Spannung. Im gleichen Zeitraum fällt das Potential der polarisierten Elektrode von — 0·8522 auf — 2·0756 Volt. Erst mehrere Minuten nach der Unterbrechung des Polarisationsstroms geht das Metall wieder aus dem passiven in den aktiven Zustand über. Nach 38 Minuten betrug das Potential der Elektrode noch — 0·9136 Volt. Nach 40 Minuten war es auf — 0·0584 Volt gestiegen.

Tabelle 7.

Bei Versuch 7 verdoppelte ich die zugesetzte Menge Wasserstoffsuperoxyd nochmals. Sonst trat keine Änderung ein.

Stahldraht in 1-norm. Schwefelsäure unter Zusatz von 3 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-% auf 150 ccm Säure.

Zeit in Minuten	Voltmeter *k*	Brücke *gh*	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·0790
1	0·06	0·6	132·1	— 0·3176
3	0·11	1·0	155·1	— 0·3342
4	0·16	1·4	171·2	— 0·3558
5	0·27	1·8	202·2	— 0·4092
6	0·39	2·2	229·6	— 0·4928
7	0·57	2·6	276·8	
9	1·16	2·6	120	— 1·3490
11	1·26	2·8	220	— 1·3808
13	1·50	3·2	299	— 1·4730
30	1·42	3·0	210·8	— 1·2918
33	1·0	2·2	132·1	— 1·0880
38	0·56	1·4	92	— 1·0850
40	0·38	1·0	87·4	— 1·0280
42	0·05	0·2	132·1	— 0·3092
43	0	0	0	— 0·0570

Es zeigte sich am Eisen eine sehr starke Oxydbildung.

Bei der angelegten Spannung 2·6 Volt geht das Eisen in den passiven Zustand über. Der Polarisationsstrom erreicht zwar nicht den Wert eines Reststroms, doch erklärt dies wohl die starke Oxydschicht, die das Metall bedeckt. Der Polarisationsstrom sinkt von $276 \cdot 8 . 10^{-3}$ Amp. auf $120 . 10^{-3}$ Amp. Das Potential sinkt von dem Wert — 0·4928 Volt, den es bei 2·2 Volt angelegter Spannung hat, auf — 1·3490 Volt, bei 2·6 Volt angelegter Spannung. Bei der angelegten Spannung 0·2 Volt kehrt das Eisen in den aktiven Zustand zurück. Der Polarisationsstrom steigt von $87 \cdot 4 . 10^{-3}$ Amp. bei 1 Volt angelegter Spannung auf

132·1 . 10^{-3} Amp. bei 0·2 Volt angelegter Spannung. Das Potential der polarisierten Elektrode steigt im gleichen Intervall von — 1·0280 Volt auf — 0·3092 Volt.

Die Tabellen 5—7 zeigen, dass das Wasserstoffsuperoxyd nicht imstande ist, eine Passivität herbeizuführen, doch wirkt es, wie namentlich die Versuche 5 und 6 zeigen, konservierend auf ein passives Potential. Bei 7 war, wie schon angegeben, das Metall mit einer dichten Oxydhaut überzogen.

Ein Vergleich mit Tabelle 1 lehrt weiter, dass ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd das Potential der Eisenelektrode edler macht, auch bei nicht zu grossem Gehalt an H_2O_2 die Passivierung erleichtert. Ist der Gehalt an H_2O_2 sehr gross, wie z. B. bei der Untersuchung, die die Tabelle 7 wiedergibt, so wird wohl infolge chemischer Einwirkungen die Passivierung verzögert.

b) Nickel und H_2O_2.

Zum Vergleich ziehe ich auch hier wieder Nickelelektroden heran.

Tabelle 8.

Nickelstab in 1-norm. Schwefelsäure, der auf 150 ccm Säure 1·5 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-% zugesetzt waren.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·5218
2	0·25	0·3	57·5	— 0·56
4	0·48	0·6	142·6	— 0·5972
5	0·61	0·9	285·2	— 0·6384
6	0·73	1·2	452·8	— 0·6814
7	0·83	1·5	680·5	— 0·7324
8	1·61	1·7	82·8	— 1·8924
10	1·7	1·8	115	— 1·9180
11	1·31	1·4	41·4	— 1·8050
12	1·04	1·1	18·4	— 1·7360
13	0·75	0·8	5·9	— 1·6454
14	0·48	0·5	1·9	— 1·49
15	0·19	0·2	0	— 1·2342
16	0	0	0	— 0·5007

Bei der angelegten Spannung 1·7 Volt geht das Nickel in den passiven Zustand über. Der Polarisationsstrom sinkt bei einer Erhöhung der angelegten Spannung von 1·5 Volt auf 1·7 Volt von 680·5 . 10^{-4} Amp. auf 82·8 . 10^{-4} Amp. Bei einer angelegten Spannung, die zwischen 0·2 Volt und 0 Volt liegt, verschwindet die Passivität wieder. Das Potential der polarisierten Elektrode steigt von — 1·2342 Volt auf — 0·5007 Volt.

Tabelle 9.

Nickelstab in 1-norm. Schwefelsäure, der 3 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-% auf 150 ccm Säure zugegeben sind.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·5154
2	0·21	0·3	82·8	— 0·5716
3	0·40	0·6	151·8	— 0·6076
4	0·56	0·9	244·2	— 0·6476
5	0·68	1·2	274·3	— 0·6896
	0·87	1·5	463·7	
7	1·4	1·5	46·2	— 1·8704
8	1·49	1·6	65·1	— 1·8916
9	1·22	1·3	30	— 1·8276
10	1·03	1·1	18·9	— 1·7766
11	0·76	0·8	12	— 1·6744
12	0·48	0·5	2·3	— 1·5006
14	0·19	0·2	1·38	— 1·2270
15	0·1	0·1	1·38	— 1·1336
16	0	0	0	— 0·5140

Im passiven Zustand ist der Nickelstab glänzend metallisch. Die Passivität tritt auf bei der angelegten Spannung 1·5 Volt. Der Polarisationsstrom sinkt innerhalb sehr kurzer Zeit von $463·7 . 10^{-4}$ Amp. auf $46·2 . 10^{-4}$ Amp. Das Potential der polarisierten Elektrode sinkt bei einer Erhöhung der angelegten Spannung von 1·2 Volt auf 1·5 Volt von — 0·6896 Volt auf — 1·8704 Volt.

Bei einer angelegten Spannung, die zwischen 0·1 Volt und 0 Volt gelegen ist, verschwindet die Passivität wieder. Das Potential der polarisierten Elektrode steigt bei einer Erniedrigung der angelegten Spannung von 0·1 Volt auf 0 Volt von — 1·1336 Volt auf — 0·5140 Volt.

Ein Vergleich der Tabellen 8 und 9 mit der Tabelle 3 zeigt, dass eine Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd das Potential auch der Nickelelektrode edler macht, ferner, dass das Wasserstoffsuperoxyd konservierend auf das passive Potential einwirkt, indessen auch nicht imstande ist, eine eigentliche Passivität selbst hervorzurufen. Im Gegensatz zu den Versuchen an Eisen sei noch hervorgehoben, dass das Nickel blank blieb, auch wenn eine grössere Menge H_2O_2 hinzugegeben wurde.

Die Versuche 5—9 zeigen, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht derjenige Stoff sein kann, der die tiefen passiven Potentiale erzeugt.

II. Versuche mit Ozon.

Die folgenden Untersuchungen dienen der Entscheidung der Frage, ob Ozon bei Hervorbringung des passiven Zustands wirksam ist.

Das Ozon wurde in einem Ozonisierungsapparate hergestellt unter Benutzung von Glimmentladungen. Die hierzu erforderliche Spannung lieferte eine Holtzsche Influenzmaschine, die mit einem Heissluftmotor getrieben wurde. Als Nachweis für das Vorhandensein des Ozons diente die Reaktion mit Jodkaliumstärkekleister.

a) Eisen und Ozon.

Zunächst wurde wieder Eisen den Untersuchungen zugrunde gelegt.

Tabelle 10.

Stahldraht in 1-norm. Schwefelsäure. Während der Dauer des Versuchs wird ein starker Ozonstrom durch die Flüssigkeit geleitet.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·0490
1	0·12	0·3	341·9	— 0·1692
2	0·2	0·6	475·8	— 0·1904
3	0·27	0·9	627	— 0·2178
4	0·38	1·2	808·5	— 0·2576
6	0·55	1·5	1022·4	— 0·3348
	1·03	1·8	1689·8	
8	1·39	1·8	809·4	— 1·1822
10	1·47	1·85	979·8	— 1·0462
11	1·56	1·9	1267	— 1·1884
13	1·34	1·7	482·8	— 1·0212
15	0·44	1·3	781	— 0·2512
16	0·42	1·1	525·4	— 0·2118
17	0·28	0·6	227·8	— 0·1504
18	0·18	0·3	71	— 0·1114
20	0	0	0	— 0·0042

Der in Tabelle 10 angegebene Versuch ist einer von mehrern, die alle dasselbe Resultat zeigten. Es mag daher die eine angeführte Tabelle genügen. In keinem Falle sank der Polarisationsstrom auf den Wert eines Reststroms. Die Differenz im Potential der polarisierten Elektrode zwischen dem letzten aktiven und dem ersten passiven Wert war wesentlich geringer, als ohne die Zufuhr von Ozon. Auch hielt die erlangte Passivität nicht sehr lange an, wesentlich früher als bei der Polarisation in reiner Säure verschwand sie wieder. Es lässt sich somit eher vom Gegenteil als von einem passivierenden Einfluss des Ozons reden. Zu

bedenken gab der starke Gasstrom, dem die Elektrode ausgesetzt war. Es bestand die Möglichkeit, dass die starken Gasblasen des Ozonstroms die Gaspolarisation auf der polarisierten Elektrode teilweise zerstörten. Dafür sprach auch der Umstand, dass sich bei jedem Versuch Unregelmässigkeiten ergaben. So mass ich in der angegebenen Versuchsreihe das Potential der polarisierten Elektrode bei einer angelegten Spannung von 1·85 Volt grösser als bei 1·8 Volt. Dieser Umstand findet seine Erklärung in der Annahme, dass im Augenblicke der Messung die Gasblasen des Ozonstroms die Gaspolarisation zum Teil zerstörten.

Um diese Fehlerquelle zu eliminieren, leitete ich den Ozonstrom nicht während des Versuchs, sondern vorher in die Säure. Der Ozonstrom ging $^1/_4$ Stunde durch die Säure.

Tabelle 11.

Stahldraht in 1-norm. Schwefelsäure, in die vorher $^1/_4$ Stunde ein Ozonstrom eingeleitet war.

Zeit in Minuten	Voltmeter *k*	Brücke *gh*	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-3}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·0174
2	0·18	0·3	133·4	— 0·1426
3	0·25	0·6	473·6	— 0·1742
5	0·36	0·9	635·3	— 0·2152
6	0·50	1·2	806·2	— 0·2700
8	0·62	1·5	1300·5	— 0·3790
10	0·88	1·7	1938·4	— 0·4696
12	1·07	1·8	2407·0	— 0·5738
	1·38	1·9	3259	
	1·82	1·9	216·6	— 1·7876
18	1·85	1·9	99·4	— 1·9756
21	1·45	1·5	96·6	— 1·5894
22	1·05	1·1	85·2	— 1·2164
	0·67	0·7	78·8	
25	0·31	0·7	369·2	— 0·1738

Bei der angelegten Spannung 1·9 Volt geht das Eisen in den passiven Zustand über. Der Polarisationsstrom sinkt ohne Änderung der angelegten Spannung von $3259 . 10^{-3}$ Amp. auf $99·4 . 10^{-3}$ Amp. Das Potential der polarisierten Elektrode sinkt bei Erhöhung der angelegten Spannung von 1·8 auf 1·9 Volt von — 0·5738 Volt auf — 1·9756 Volt. Die Passivität verschwindet wieder bei der angelegten Spannung 0·7 Volt. Der Polarisationsstrom steigt von $78·8 . 10^{-3}$ Amp. auf $369·2 . 10^{-3}$ Amp., ohne Änderung der angelegten Spannung. Das Potential der polarisierten Elektrode steigt von dem Wert — 1·2164 Volt

bei der angelegten Spannung 1·1 Volt auf den Wert — 0·1738 Volt bei der angelegten Spannung 0·7 Volt.

Wie ein Vergleich mit Tabelle 1 lehrt, zeigte sich nunmehr eine wenn auch nur schwache passivierende Wirkung des Ozons. Die Werte für das Potential der polarisierten Elektrode sind bei gleicher angelegter Spannung passiver, und auch die Differenz zwischen dem letzten aktiven und ersten passiven Wert ist eine grössere als bei der reinen Säure. Eine konservierende Wirkung des Ozons auf das passive Potential liess sich nicht nachweisen.

b) Nickel und Ozon.

Wie beim Eisen untersuchte ich auch beim Nickel den Einfluss des Ozons auf das Potential der polarisierten Elektrode. Ich benutzte zwei verschiedene Nickelstäbe, beide von den vereinigten Nickelwerken in Schwerte bezogen. Beide Stäbe wurden zuerst in reiner Säure polarisiert (ich bezeichne diesen Teil des Versuchs mit dem Buchstaben *a*). Darauf wurde Ozon eingeleitet und von neuem polarisiert. Der Ozonstrom blieb während der ganzen Untersuchung im Gange, da sich bei Nickel eine Störung hierdurch nicht herausstellte (bezeichnet mit *b*).

Tabelle 12a.

Nickelstab in 1-norm. Schwefelsäure.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·2672
2	0·28	0·3	6·9	— 0·4820
4	0·5	0·6	115·5	— 0·5804
6	0·62	0·9	254·1	— 0·6228
8	1·13	1·2	6·93	— 1·3828
10	1·22	1·3	4·62	— 1·5094
11	1·05	1·1	2·31	— 1·3698
12	0·71	0·8	1·38	— 1·1364
13	0·48	0·5	2·31	— 0·8868
	0·38	0·4	3·69	
15	0·36	0·4	9·24	— 0·5242
16	0·19	0·2	4·61	— 0·4256
17	0	0	0	— 0·2232

Bei einer angelegten Spannung, die zwischen 0·9 Volt und 1·2 Volt liegt, geht das Nickel in den passiven Zustand über, um daraus bei der angelegten Spannung 0·4 Volt zurückzukehren.

Tabelle 12b.

Derselbe Nickelstab wie bei 12a in derselben Säure unter Einleiten von Ozon polarisiert.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential in Volt
17	0	0	0	— 0·3497
18	0·28	0·3	19·4	— 0·4908
20	0·48	0·6	132·3	— 0·5636
22	0·62	0·9	259·6	— 0·6024
24	0·78	1·2	485	— 0·71
26	0·89	1·4	674·4	— 0·7502
	1·0	1·6	914·8	
28	1·53	1·6	14·7	— 1·7354
29	1·04	1·1	3·23	— 1·4654
30	0·67	0·7	0·92	— 1·2716
31	0·38	0·4	0·46	— 1·0606
32	0·195	0·2	0	— 0·8736
33	0·1	0·1	3·23	— 0·5108
34	0	0	0	— 0·3564

Bei einer angelegten Spannung, die bei 1·6 Volt liegt, geht das Nickel in den passiven Zustand über, um bei einer zwischen 0·2 und 0·1 Volt gelegenen Spannung in den aktiven Zustand zurückzukehren.

Tabelle 13a.

Nickelstab in 1-norm. Schwefelsäure.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential in Volt
0	0	0	0	— 0·2756
1	0·28	0·3	16·1	— 0·4788
3	0·47	0·6	3696	— 0·5544
4	0·65	0·9	267·96	— 0·6116
5	0·78	1·2	459·7	— 0·6526
6	0·95	1·5	773·86	— 0·7186
	1·13	1·7		
8	1·63	1·7	29·5	— 1·7528
10	1·05	1·1	2·31	— 1·2936
	0·63	0·7	0	
12	0·48	0·7	55·2	— 0·5528
14	0	0	0	— 0·2552

Bei der angelegten Spannung 1·7 Volt geht das Nickel in den passiven Zustand über und kehrt bei 0·7 Volt angelegter Spannung daraus zurück.

Tabelle 13b.

Derselbe Nickelstab wie bei 13a und in derselben Säure polarisiert, mit dem Unterschied, dass während des ganzen Versuchs Ozon eingeleitet wird.

Zeit in Minuten	Voltmeter k	Brücke gh	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-4}	Potential in Volt
16	0	0	0	— 0·3132
18	0·28	0·3	18·48	— 0·4824
20	0·50	0·6	101·4	— 0·5486
21	0·62	0·9	235·7	— 0·5882
22	0·78	1·2	466·7	— 0·6346
23	0·94	1·5	774·16	— 0·6936
24	1·14	1·7	1129·9	— 0·7972
25	1·18	1·8	1638·1	— 0·8472
26	1·81	1·9	39·27	— 1·8736
28	1·04	1·1	4·61	— 1·3256
29	0·65	0·7	1·38	— 1·05
30	0·28	0·3	9·22	— 0·4412
31	0	0	0	— 0·3418

Das Metall wird passiv bei einer zwischen 1·8 Volt und 1·9 Volt gelegenen angelegten Spannung. Die Passivität verschwindet wieder bei einer zwischen 0·7 und 0·3 Volt gelegenen Spannung.

Beide Versuchsreihen zeigen, dass durch Einleiten von Ozon das Potential der Elektrode edler wird, dass nach dem Zuleiten des Ozons eine höhere angelegte Spannung zur Herbeiführung des passiven Zustands erforderlich ist, und dass das Ozon konservierend auf den passiven Zustand wirkt.

Auf Grund der mit Ozon angestellten Untersuchungen muss man also die Frage, ob die im passiven Zustand beobachteten niedrigen Potentiale dem Einfluss des Ozons zuzuschreiben sind, verneinen. Da es noch möglich schien, dass die tiefen, den passiven Metallen eigentümlichen, Potentiale durch das Zusammenwirken von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd erzielt werden könnten, so habe ich zwei diesbezügliche Versuche an Nickel angestellt; ich gebe sie im folgenden wieder. Es sei bemerkt, dass ich die Anordnung von Fredenhagen aufgab, um die durch den Fremdstrom erfolgte Zersetzung der Säure zu vermeiden. Ich bediente mich der bekannten Poggendorffschen Kompensationsmethode.

Die beiden Tabellen 14 und 15 bringen wenig Neues. Sie bestätigen zwar die Annahme, dass beide Stoffe zusammen stärker passivieren als jeder Stoff allein, zeigen aber auch, dass die tiefen passiven Potentiale, die man bei den Metallen beobachtet hat, durch diese beiden

Tabelle 14.

Nickelstab in 1-norm. Schwefelsäure.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·2204	durch Abschmirgeln aktiviert
— 0·3374	Luftpotential
— 0·3980	nachdem in der Luft ein starker Ozonstrom über die Elektrode gestrichen
— 0·4540	nach Einleiten von Ozon
— 0·4124	2 Minuten nach Einstellen des Ozonstroms
— 0·2832	nach längerer Zeit
— 0·5010	nach Zugabe von 3 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-%
— 0·5414	nach erneutem Einleiten von Ozon

Tabelle 15.

Nickelstab in $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·2636	durch Abschmirgeln aktiviert
— 0·3514	Luftpotential
— 0·4174	nach Ozonisieren in Luft und Einleiten von Ozon
— 0·4914	nach Einleiten von Ozon und Zugeben von 1·5 ccm H_2O_2 von 30 Gew.-%
— 0·4994	nach weiterm Zugeben von 1·5 ccm H_2O_2
— 0·4934	nach Abstellen der Ozonzuleitung
— 0·2444	nachdem die Säure stark konzentriert gemacht war.

Stoffe allein nicht erzielt werden können; selbst nicht in der konzentrierten Form, in der sie bei den ganzen Versuchen angewandt wurden. Viel weniger werden die geringen bei einer Elektrolyse erzeugten Mengen der Stoffe die fragliche Wirkung hervorrufen.

III. Beobachtung des Potentialabfalls an polarisierten Elektroden.

Da somit weder Wasserstoffsuperoxyd, noch Ozon die passiven Potentiale bedingen, so bleibt von den eingangs erwähnten Stoffen[1]) nur Sauerstoff übrig.

Ist nun die Annahme richtig, dass irgend welche Gaspolarisation die Passivität bedingt, so muss der Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand analog sein dem Potentialabfall, den man an polarisierten Elektroden beobachten kann.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Herrn G. C. Schmidt[2]) beobachtete ich den Potentialabfall von Cu_2O-, PbO_2- und MnO_2-Elek-

[1]) Siehe S. 525 dieser Arbeit.

[2]) Wied. Ann. **67**, 563 (1899).

troden, ferner von Platinsauerstoff- und Platinwasserstoffelektroden, dann zum Vergleich passivierte Eisen-, Nickel- und Chromelektroden.

Versuchsanordnung.

Wie die Fig. 2 erhellt, benutzte ich wiederum die Poggendorff-sche Kompensationsmethode. XY ist eine Brücke, an deren Enden als konstante Vergleichsspannung ein Akkumulator E mit der Spannung 2 Volt angelegt wurde. Das Galvanometer G, ein bereits bei den frühern Untersuchungen benutztes Deprez d'Arsonvalsches Galvanometer von der Empfindlichkeit 2.10^{-9}, diente als Nullinstrument. Das Becherglas M, gefüllt mit einer $^1/_{100}$-norm. KOH-Lösung, enthielt die zu beobachtende Elektrode P. Durch eine zur Verminderung der Diffusion an beiden Enden mit Wattebäuschchen versehene Kapillare U war das Elektrodengefäss M mit dem mit 1-norm. KCl-Lösung versehenen Gefäss Z verbunden, das seinerseits durch eine Kapillare H mit der Normalelektrode N in Verbindung stand. Die Normalelektrode ist die schon bei den frühern Versuchen benutzte.

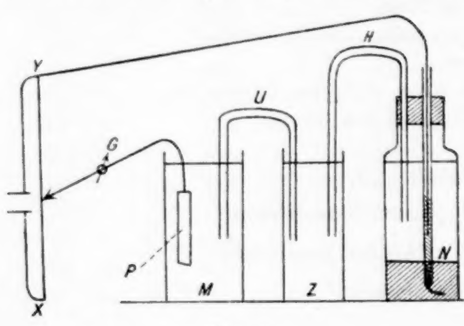


Fig. 2.

Cu_2O-Elektroden.

Zur Herstellung der elektrolytischen Cu_2O-Elektroden benutzte ich das von Herrn W. Wernicke[1]) ausgearbeitete Verfahren.

60 g Seignettesalz, 30 g KOH und 25 g $CuSO_4$ wurden in 500 ccm Wasser gelöst. Ein Kupferbügel B, an beiden Enden in Glasröhren eingekittet, so dass je eine Oberfläche von einigen Quadratmiilimetern frei blieb, wurde mit dem negativen Pol, ein Platinblech von 3.5 cm einseitiger Oberfläche, das von den Kupferflächen je etwa 2 cm entfernt war, mit dem positiven Pol eines Leclanchéelements verbunden.

Gleich nach Beginn der Elektrolyse konnte man bis zur Dauer einer halben Stunde das Auftreten von Schichten in den Farben Gelb, Braun, Purpur, Blau in der angegebenen Reihenfolge beobachten. Nach einer halben Stunde war die Elektrode gleichmässig von einer blassrosa Schicht überzogen. Ohne einen weitern Farbenwechsel zu beobachten,

---

[1]) Pogg. Ann. **139**, 139 (1870).

liess ich die Elektrolyse noch eine halbe Stunde gehen, um dann den Versuch zu beginnen.

Da sich bei den Vorversuchen zeigte, dass ein Einfluss des Lichts sowie der Temperatur auf dem Potentialabfall vorhanden war, wurde bei den endgültigen Messungen Vorkehrung getroffen, um diese Fehlerquelle zu eliminieren. Um eine möglichst konstante Temperatur zu erzielen, wurden die drei Gefässe *M*, *Z*, *N* in ein Wasserbad gestellt, das durch Rührwerk und Thermostaten auf nahezu konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Ausserdem wurden die Gefässe vor Licht geschützt.

Die folgende Tabelle enthält die Messungen, welche an vier verschiedenen Präparaten angestellt wurden. Die Temperatur betrug 22°. Unter *A* und *B* stehen die Messresultate, die an zwei analogen Präparaten erhalten wurden; unter *C* die Potentiale, welche gewonnen wurden mit einem Präparat, das mit Hilfe eines Stromes von 0·012 bis 0·013 Amp. pro Quadratzentimeter erhalten wurde. *D* enthält die entsprechenden Messungen an einem Präparat, bei dem die Stromdichte 0·07 bis 0·08 Amp. pro Quadratzentimeter betrug.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Potential in Volt *A*	*B*	*C*	*D*
0	— 0·4054	— 0·4040	— 0·4332	— 0·4032
3	— 0·4244	— 0·4260	— 0·4495	— 0·4232
6	— 0·4306	— 0·4360	— 0·4542	— 0·4292
9	— 0·4364	— 0·4430	— 0·4572	— 0·4338
15	— 0·4438	— 0·4460	— 0·4606	— 0·4385
20	— 0·4484	— 0·4502	— 0·4632	— 0·4410
30	— 0·4542	— 0·4520	— 0·4667	— 0·4447
45	— 0·4614	— 0·4541	— 0·4694	— 0·4482
60	— 0·4648	— 0·4544	— 0·4718	— 0·4504
80	— 0·4671	— 0·4547	— 0·4752	— 0·4552
100	— 0·4686	— 0·4548	— 0·4782	— 0·4592
120	— 0·4696	— 0·4549	— 0·4804	— 0·4625
180	— 0·4704	— 0·4552	— 0·4874	— 0·4650
240	— 0·4710	— 0·4554	— 0·4926	— 0·4762
360	— 0·4720	— 0·4560	— 0·4974	— 0·4892

Die Cu_2O-Elektroden zeigten sich negativ gegen die Normalelektrode. Da alle Reihen analog sind, so genügt Fig. 3, um das Verhalten zu charakterisieren.

Um den genauen Einfluss der Temperatur festzustellen, wurde noch eine Beobachtungsreihe bei 0° ausgeführt.

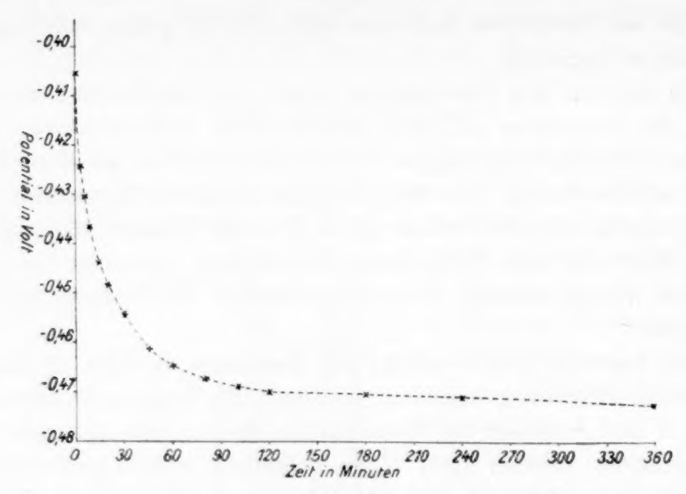


Fig. 3.

Tabelle 2.

Cu_2O-Elektrode.

Zeit in Minuten	Potential in Volt	Zeit in Minuten	Potential in Volt
0	— 0·3752	37	— 0·4374
4	— 0·4192	67	— 0·4415
8	— 0·4244	113	— 0·4456
12	— 0·4274	180	— 0·4496
22	— 0·4340	51 Std.	— 0·5082

Die Kurve Fig. 4 ist analog den bei 22° erhaltenen (siehe Fig. 3).

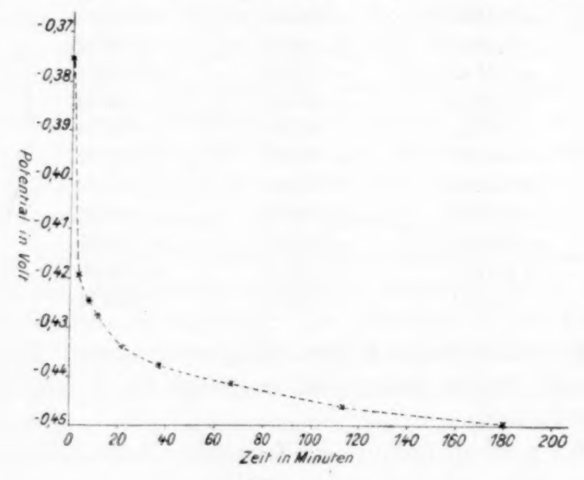


Fig. 4.

PbO_2- und MnO_2-Elektroden.

Zur Herstellung der PbO_2-Elektrode benutzte ich das folgende Verfahren.

Eine konzentrierte Bleinitratlösung wurde mit mindestens 10 Volumprozent freier Salpetersäure versetzt. Als Stromquelle dienten zwei Leclanchéelemente, die hintereinander geschaltet wurden. Die Stromdichte betrug 0·02 bis 0·015 Amp. pro Quadratzentimeter. Die Elektrolyse wurde zwei Stunden fortgesetzt. Der Überzug von Bleisuperoxyd war ungleichmässig. Die PbO_2-Elektrode erwies sich als positiv gegen die Normalelektrode.

Die MnO_2-Elektroden wurden elektrolytisch gewonnen aus einer sehr verdünnten Mangansulfatlösung, die mit etwa drei Tropfen H_2SO_4 pro 100 ccm angesäuert war. Als Stromquelle dienten zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Die Stromdichte wurde durch vor-

Tabelle 3.

A. PbO_2-Elektrode: elektrolysiert und beobachtet bei 22°.

B. MnO_2-Elektrode: elektrolysiert und beobachtet bei konstant 22° unter Lichtabschluss.

Zeit in Minuten	A. Potential in Volt	B. Potential in Volt	Zeit in Minuten	A. Potential in Volt	B. Potential in Volt
0	— 1·7402	— 1·4228	60	— 1·5839	— 1·2038
3	— 1·6945	— 1·3860	80	— 1·5800	— 1·1879
6	— 1·6842	— 1·3628	100	— 1·5700	— 1·1768
9	— 1·6570	— 1·3428	120	— 1·5660	— 1·1696
15	— 1·6332	— 1·3108	180	— 1·5540	— 1·1488
20	— 1·6213	— 1·2937	240	— 1·5482	— 1·1324
30	— 1·6052	— 1·2628	360	— 1·5412	— 1·1204
45	— 1·5904	— 1·2326			

Der Verlauf ist analog wie bei den Cu_2O-Elektroden.

Tabelle 4.

MnO_2-Elektrode nach dem oben angegebenen Verfahren elektrolytisch gewonnen. Elektrolysiert bei einer Stromdichte von 0·025 bis 0·02 Amp. pro qcm. Elektrolysiert und beobachtet bei 0° und Lichtabschluss.

Zeit in Minuten	Potential in Volt	Zeit in Minuten	Potential in Volt
0	— 1·4756	90	— 1·1768
4	— 1·4008	120	— 1·1462
8	— 1·3570	3 Std.	— 1·1074
14	— 1·3235	4 „	— 1·0740
20	— 1·3084	7 „	— 0·9922
30	— 1·2608	14 „	— 0·9522
45	— 1·2236	23 „	— 0·9514
60	— 1·1986		

geschalteten Widerstand auf 0·02 bis 0·017 Amp. pro Quadratzentimeter reduziert. Es bildeten sich bei der Elektrolyse verschieden gefärbte Schichten in der Reihenfolge der Farben Gelb, Purpur, Braunrot, Schwarzbraun. Die Dauer der Elektrolyse betrug eine Stunde. Bei der Elektrolyse wurden zur Anode wie zur Kathode Platinbleche benutzt. Die MnO_2-Elektrode war positiv gegen die Normalelektrode.

Die Fig. 5 stellt die Kurve dar.

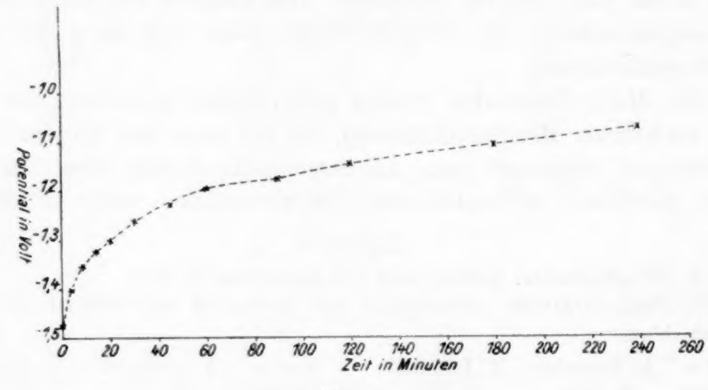


Fig. 5.

Das vorhandene Versuchsmaterial erhellt zur Genüge, dass die Vorgänge, deren Folge der Potentialabfall ist, noch ziemlich komplizierte sind; dass Einflüsse der Zeit, der Temperatur, des Lichts und der Konzentration des Elektrolyten zwar mitsprechen, aber nicht ausschliesslich das Potential der beobachteten Elektrode bestimmen. Aus den Kurven, die mehrfach Knickpunkte zeigen, ergibt sich, dass mehrere Prozesse übereinander gelagert sind. Wenn auch einzelne Kurven eine grosse Regelmässigkeit zeigen, so vor allem bei den Cu_2O-Elektroden, so erscheint es doch mit Rücksicht auf die andern Kurven zu gewagt, in eine eingehende Diskussion einzutreten.

Auch der Einfluss der Temperatur auf die Grösse der Polarisation ist nicht eindeutig genug, als dass eine Diskussion am Platze erschien. Immerhin zeigen die Versuche, und das ist ihre Bedeutung für die vorliegende Arbeit, dass jede Gaspolarisation nach gewisser Gesetzmässigkeit allmählich verschwindet.

Um eventuelle chemische Einflüsse zu eliminieren, beobachtete ich noch den Potentialabfall bei in verdünnter Schwefelsäure anodisch und kathodisch polarisierten Platinelektroden.

Tabelle 5.

A. Platinsauerstoffelektrode.

Elektrolysierflüssigkeit: verdünnte Schwefelsäure. Stromquelle: zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Stromdichte: durch vorgeschalteten Widerstand reguliert 0·025 Amp. pro qcm. Dauer der Elektrolyse: 15 Minuten. Temperatur: es wurde elektrolysiert und beobachtet bei 22°. Die Platinsauerstoffelektrode war positiv gegen die Normalelektrode.

B. Platinwasserstoffelektrode.

Elektrolysierflüssigkeit: verdünnte Schwefelsäure. Stromquelle: zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Stromdichte: 0·025 Amp. pro qcm. Dauer der Elektrolyse: 30 Minuten. Temperatur: 22°. Die Platinwasserstoffelektrode war positiv gegen die Normalelektrode.

Zeit in Minuten	A. Potential	B. Potential	Zeit in Minuten	A. Potential	B. Potential
0	— 1·5506	— 0·6202	45	— 1·2395	— 0·2870
3	— 1·4622	— 0·5836	60	— 1·1946	— 0·1544
6	— 1·3836	— 0·5582	90	— 1·1408	— 0·1424
9	— 1·3556	— 0·5172	120	— 1·1270	— 0·1354
15	— 1·3154	— 0·4702	180	— 1·0916	— 0·1366
20	— 1·3134	— 0·4322	240	— 1·0744	— 0·1398
30	— 1·2994	— 0·3722	360	— 1·0506	— 0·1600

Die Figg. 6 und 7 stellen die Beobachtungen dar. Andere Beobachtungsreihen ergaben analoge Resultate.

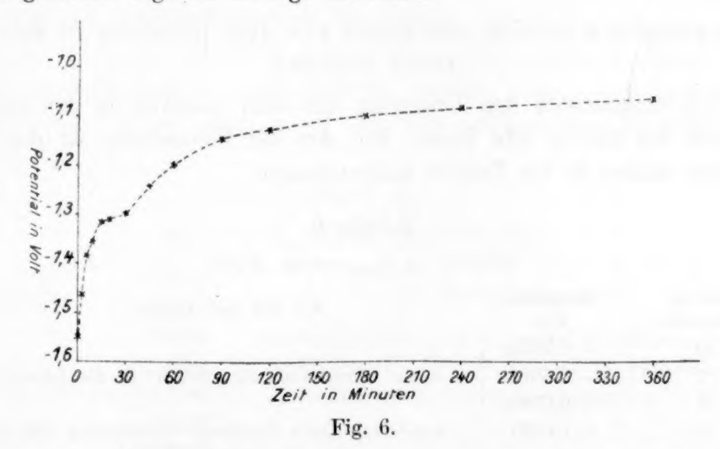


Fig. 6.

Das Potential, vor allem der Platinwasserstoffelektroden, zeigt grosse Unregelmässigkeiten.

Die aus dem Verhalten der Cu_2O-, PbO_2- und MnO_2-Elektroden gezogenen Schlüsse werden durch die letzten Untersuchungen an anodisch und kathodisch polarisiertem Platin bestätigt. Es zeigt sich, dass der Potentialabfall in allen Fällen nach einer gewissen stets wiederkehren-

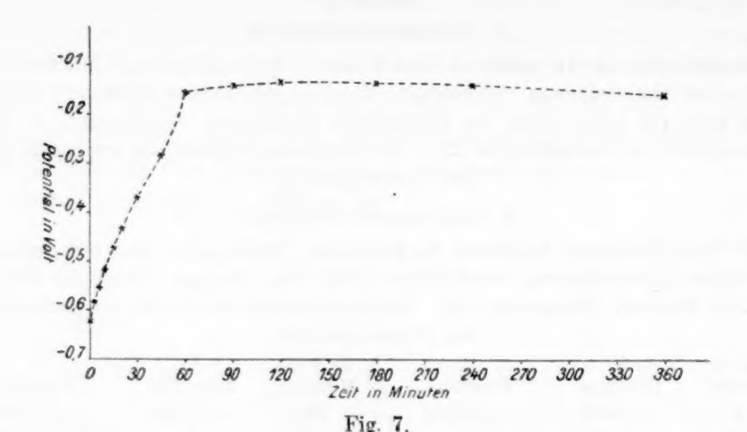


Fig. 7.

den Gesetzmässigkeit erfolgt. Die Kurven zeigen aber noch grosse Unregelmässigkeiten, so dass ich von einer weitern Diskussion absehe. Trotzdem genügen sie, um die Frage zu entscheiden, ob das passive Metall in den aktiven Zustand, bzw. umgekehrt nach der derselben Gesetzmässigkeit übergeht, wie das oben bei der Gaspolarisation beobachtet wurde.

Übergang von Chrom und Eisen aus dem passiven in den aktiven Zustand.

Ich untersuchte den Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand bei Chrom und Eisen. Die Art der Behandlung ist der Einfachheit halber in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 6.

Chrom in $^1/_{100}$-norm. KOH.

	Zeit in Minuten	Potential Volt	Art der Behandlung
	0	— 0·7034	*a* das Chromstück eingetaucht in die Lösung.
	2	— 0·6574	
	4	— 0·6522	
Kurve siehe Fig. 8.	0	— 1·8950	passiviert durch anodische Polarisation mit der Spannung 1·85 Volt
	$^1/_3$	— 1·1762	Beobachtung des Zeiteinflusses nach Abnehmung der Polarisationsspannung
	1	— 1·0842	
	2	— 1·0492	
	3	— 1·0202	
	5	— 0·9818	
	8	— 0·9472	
	12	— 0·9250	

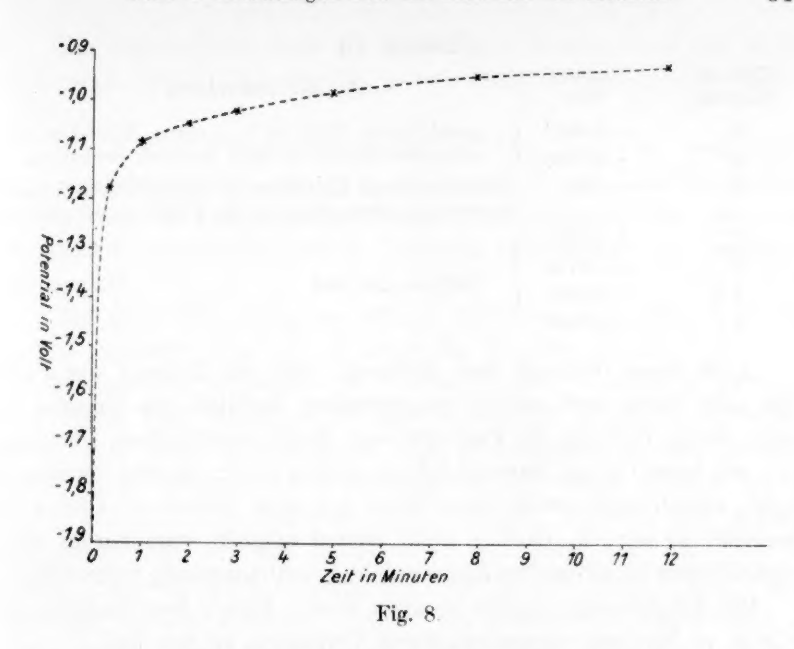


Fig. 8.

Ein neuer Versuch mit Chrom zeigte dasselbe Resultat. Eine Wiederholung der Tabelle erübrigt sich.

Der mit a bezeichnete Teil der Tabelle verrät eine schwach aktivierende Wirkung des Elektrolyten. Das tiefe passive Potential verschwindet sehr schnell, doch zeigt die Tabelle, dass selbst nach zwölf Minuten das Chrom noch nicht auf sein anfängliches Potential gestiegen ist.

Tabelle 7a.

Eisen in $^1/_{100}$-norm. *KOH*-Lösung.

Zeit in Minuten	Potential Volt	Art der Behandlung
0	+ 0·0166	gewöhnliches Eisen in $^1/_{100}$-norm. *KOH*-Lösung getaucht und Einfluss der Zeit beobachtet.
2	+ 0·0364	
0	— 1·1980	passiviert durch anodische Polarisation.
$^1/_2$	+ 0·0426	Potentialänderung mit der Zeit nach Aufhebung der Polarisationsspannung
1	+ 0·0496	
$^3/_2$	+ 0·0534	
2	+ 0·0558	

Die Passivität verschwand sofort nach Aufhebung der Polarisationsspannung.

Tabelle 7b.

Zeit in Minuten	Potential Volt	Art der Behandlung
0	— 0·0642	gewöhnliches Eisen in $^1/_{100}$-norm. *KOH*-Lösung getaucht; hierauf Einfluss der Zeit beobachtet.
2	+ 0·0658	
0	— 0·96	passiviert durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure; ohne abzuspülen in die *KOH*-Lösung gebracht.
$^1/_2$	+ 0·004	Einfluss der Zeit
1	+ 0·0174	
$1^1/_2$	+ 0·0234	
2	+ 0·0260	

Auch dieser Versuch lässt erkennen, dass der Zustand der Passivität sehr leicht und schnell verschwindet, nachdem die Ursache beseitigt, deren Wirkung die Passivität war. Einen allmählichern Übergang, etwa wie beim Chrom, herbeizuführen, gelang nicht. In sehr verdünnter H_2SO_4 verschwand sowohl beim Eisen wie beim Nickel und Chrom die Passivität so schnell, dass es nicht einmal möglich war, mittels eines empfindlichen Elektrometers irgendwelche Potentialmessung vorzunehmen.

Die Erscheinung machte in allen diesen Fällen den Eindruck, als ob man es hier mit explosionsartigen Vorgängen zu tun hat.

Aus den Beobachtungen ergibt sich somit: die Abnahme der Sauerpolarisation erfolgt in allen Fällen allmählich, der Übergang eines passiven Metalls in den aktiven Zustand dagegen fast immer plötzlich.

Zieht man nun in Betracht, dass in allen Fällen, wo eine Sauerstoffbeladung sicher nachgewiesen ist, das Entweichen dieses Gases anders verläuft als bei dem Übergang eines passiven Metalls in den aktiven Zustand, berücksichtigt man ferner, dass selbst dann, wenn die Gegenwart des Sauerstoffs ausgeschlossen ist (vgl. Versuche von Hittorf mit Chrom in *HJ*) ein Metall passiviert werden kann, und der Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand dort ebenso erfolgt wie hier, so wird man die Annahme, dass Sauerstoff, sei es als Legierung, sei es als Beladung der Oberfläche, die Ursache der Passivität sei, als sehr unwahrscheinlich ansehen. Weitere Gründe gegen diese Hypothese werde ich später anführen.

§ 5. Versuche über den aktivierenden Einfluss des Wasserstoffions.

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen geht somit hervor, dass die Annahme, dass das reine Metall aktiv sei und durch einen Katalysator passiv wird, keine Stütze erfährt.

Wir stellen daher jetzt die umgekehrte Hypothese an die Spitze: Das reine Metall ist passiv, es wird aktiv durch einen Katalysator.

Machen wir wieder wie früher (S. 525) die sehr wahrscheinliche Annahme, dass ein und derselbe Stoff die Aktivität bedingt, so kommen, da alle Aktivierungsmittel Reduktionsmittel sind, also Wasserstoff entwickeln, nur in Betracht molekularer und ionisierter Wasserstoff.

Um diese Hypothese zu prüfen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Bekanntlich vermögen die meisten Metalle Wasserstoff zu lösen. Von Platin und Palladium ist diese Eigenschaft schon lange bekannt, ebenso von Eisen und Nickel[1]). Dass gewöhnliches technisches Eisen beträchtliche Mengen von Wasserstoff enthält, haben kürzlich Konen und Jungjohann[2]) bewiesen; trotz heftigen Glühens und kräftiger Entladung liess sich das Metall nicht vollständig von dem Gase befreien. Nach der eben aufgestellten Auffassung bedingt dieser Wasserstoff das mittlere Potential, welches die Metalle im gewöhnlichen Zustand zeigen. Aus der Hypothese folgt, dass, wenn wir nun mehr Wasserstoff lösen, das Metall aktiver wird; entfernen wir dieses Gas, so wird es passiv.

Der Wasserstoff lässt sich aus dem Metall vertreiben:

a) durch Glühen,

b) durch Oxydation oder durch andere chemische Reaktionen.

Hiernach war also zu erwarten, dass gewöhnliches Eisen und Nickel durch starke Hitze, wodurch der Wasserstoff ausgetrieben wird, in den passiven Zustand übergehen würden.

I. Nachweis, dass durch Entfernen des Wasserstoffs durch Glühen in der Luft das Metall passiv wird.

Die Prüfung geschah zunächst in der Weise, dass Eisen- und Nickelstäbe, die in eine Quarzröhre eingekittet waren, in Luft geglüht wurden. Nachdem sie in dem Gas abgekühlt waren, wurde ihr Potential in der schon früher benutzten Anordnung gegen die Normalelektrode bestimmt.

---

[1]) Literatur siehe Winkelmann, Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. I, S. 1443.

[2]) Verh. d. Physik. Ges. 12, 154 (1910).

Tabelle 1.

Eisenstab in Luft geglüht, darin abgekühlt und gemessen gegen $^1/_{10}$-norm. Kalilauge [1].

Potential in Volt	Art der Behandlung
+ 0·156	stark abgeschmirgelt und gemessen.
— 0·174	gemessen nach dem Glühen in Luft bis zur Weissglut.

Das Potential der Elektrode ist durch das Glühen in der Luft um 0·33 Volt edler geworden.

Tabelle 2.

Eisenstab in $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·0433	abgeschmirgelt.
— 0·0950	erhitzt bis etwa 400°.
— 0·1614	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·1596	erhitzt bis zur Weissglut.

Die in Tabelle 2 erreichte Passivierung erreicht quantitativ die in Tabelle 1 erzielte Passivierung nicht, doch hat sie qualitativ dasselbe Ergebnis. Die stärkste gemessene Passivierung ist 0·1181 Volt.

Tabelle 3.

Nickelstab in $^1/_{100}$-norm. Kalilauge.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·0768	abgeschmirgelt.
— 0·1704	Luftpotential.
— 0·2660	erhitzt bis etwa 400°.
— 0·3332	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·3014	erhitzt bis zur Weissglut.

Auch hier wieder finden wir durch Glühen in Luft die starke Passivierung. Sie beträgt im Maximum 0·2564 Volt.

II. Nachweis, dass das Metall durch Entfernen des Wasserstoffs durch Glühen in Stickstoff passiv wird.

Bei den vorhergehenden Versuchen trat stets eine Oxydation ein, und sie lassen sich daher sowohl nach der Oxydhauttheorie als auch nach der oben gegebenen Hypothese deuten. Dass das Oxyd keine

[1]) Wie Vorversuche ergaben, passiviert verdünnte Kalilauge sehr langsam. Da die Versuche sehr schnell ausgeführt wurden, so kommt diese geringe passivierende Wirkung des Elektrolyten nicht in Betracht. Versuche in absolut neutraler $FeSO_4$-Lösung, die weder aktiviert, noch passiviert scheiterten; da nämlich die Lösung stets mit Luft in Berührung kam, so fand stets eine Oxydation der Lösung statt, und es wurde die Lösung sauer. Dann aktivierte sie stets das Eisen so schnell, dass einwandfreie Messungen nicht möglich waren.

Rolle spielt, beweisen die folgenden in Stickstoff ausgeführten Versuchsreihen. Der Stickstoff wurde vor dem Gebrauch auf das sorgfältigste gereinigt. Aus dem Gasometer strömte er zunächst durch eine Trockenflasche mit P_2O_5; dann wurde er über glühendes Kupfer und Kupferoxyd geleitet, und erst, nachdem er hierauf wieder eine Trockenflasche mit P_2O_5 passiert hatte, wurde er in die Röhre eingelassen.

Tabelle 4.

Eisenstab in $^1/_{10}$-norm. Kalilauge, geglüht in Stickstoffatmosphäre.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·0274	stark abgeschmirgelt.
— 0·0812	Luftpotential.
— 0·1270	erhitzt bis etwa 400°.
— 0·2414	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·2396	erhitzt bis zur Weissglut.

Die erreichte Passivierung beträgt im Maximum 0·2140°.

Tabelle 5.

Nickelstab in $^1/_{100}$-norm. Kalilauge, geglüht in Stickstoffatmosphäre.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·1086	abgeschmirgelt.
— 0·1884	Luftpotential.
— 0·1458	erhitzt bis etwa 400°.
— 0·3082	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·2988	erhitzt bis zur Weissglut.

Die erzielte Passivierung erreicht im Maximum eine Höhe von 0·2 Volt.

III. Nachweis, dass durch Entfernung des Wasserstoffs durch Glühen im Vakuum das Metall passiv wird.

Aus der oben gegebenen Hypothese folgt, dass auch beim Erhitzen im Vakuum, wobei der okkludierte Wasserstoff entweicht, das Metall edler werden muss. Um diesen Versuch auszuführen, wurde das Metall in das Quarzrohr eingekittet, und durch die Luftpumpe die Luft möglichst entfernt. Nach dem Erhitzen und Abkühlen liess ich schnell Luft hereinströmen und mass das Potential.

Um die Temperatur wenigstens bei einer Versuchsreihe genau zu definieren, erhitzte ich einen Eisenstab im Quecksilberbad, im Schwefelbad und im $CdBr_2$-Bad (in der Tabelle sind die Temperaturen angegeben). Auch beobachtete ich das Verhalten der Metalle einige Zeit nach dem Eintauchen. Ich benutzte zu den folgenden drei Beobach-

tungen denselben Eisenstab, der nach jedem Versuch sorgfältig gereinigt wurde und einige Zeit in Luft belassen, so dass die Wirkung der jeweilig vorhergehenden Passivierung beseitigt wurde.

Tabelle 6.

Eisenstab in $^{1}/_{10}$-norm. Kalilauge, geglüht im Vakuum.

Zeit in Minuten	Potential in Volt	Art der Behandlung
		Vor dem Versuch.
0	— 0·1022	Luftpotential.
0	— 0·0784	abgeschmirgelt.
		Nach dem Erhitzen.
0	— 0·1364	$^{1}/_{2}$ Stunde erhitzt auf 357° im Vakuum, darauf gemessen in $^{1}/_{10}$-norm. Kalilauge und Einfluss der Zeit beobachtet.
2	— 0·1834	
4	— 0·2056	
7	— 0·2214	
10	— 0·2322	
12	— 0·2328	
15	— 0·2432	
18	— 0·2456	
20	— 0·2496	

Durch Erhitzen im Quecksilberbad erzielt man eine verhältnismässig geringe Passivierung von 0·058 Volt. Nachdem das Metall 20 Minuten in dem Elektrolyten geblieben war, mass ich das Potential noch 0·1132 Volt edler.

Tabelle 7.

Eisenstab in $^{1}/_{10}$-norm. Kalilauge, erhitzt im Schwefelbad im Vakuum.

Zeit in Minuten	Potential in Volt	Art der Behandlung
0	— 0·2276	$^{1}/_{2}$ Stunde erhitzt auf 445° und Einfluss der Zeit beobachtet.
2	— 0·2476	
5	— 0·2628	
9	— 0·2716	
11	— 0·2744	
13	— 0·2764	
15	— 0·2784	
18	— 0·2806	

Die durch Erhitzen im Schwefelbad erreichte Passivierung ist eine ziemlich beträchtliche; sie ist fast 0·1 Volt höher als beim Erhitzen im Quecksilberbad. Nach 18 Minuten Verweilen in der Lauge mass ich das Potential um 0·053 Volt edler als gleich nach dem Eintauchen.

Tabelle 8.

Eisenstab in $^1/_{10}$-norm. Kalilauge, erhitzt im $CdBr_2$-Bad im Vakuum.

Zeit in Minuten	Potential in Volt	Art der Behandlung
0	— 0·2226	$^1/_2$ Stunde erhitzt auf 800°, sonst verfahren wie in Tabelle 6 und 7.
2	— 0·2478	
4	— 0·2598	
9	— 0·2748	
14	— 0·2856	
18	— 0·29	
21	— 0·2928	
24	— 0·2974	

Das Potential der Eisenelektrode ist nach dem Erhitzen im $CdBr_2$-Bad um 0·005 Volt unedler als nach dem Erhitzen im Schwefelbad. Der Betrag ist zwar gering, doch immerhin gut messbar. — Etwaige Beobachtungsfehler müssten sich aufheben. — Nach 18 Minuten mass ich das Potential der Eisenelektrode um 0·0674 Volt edler als gleich nach dem Eintauchen. Das Resultat der drei Beobachtungsreihen gibt die nachfolgende Tabelle wieder.

Tabelle 9.

dP bedeutet die Differenz im Potential der Eisenelektrode gleich nach dem Eintauchen und nach 18 Minuten.

Potential *Fe/KOH* in Volt gleich nach dem Eintauchen	*dP*	Potential *Fe/KOH* in Volt nach 18 Minuten	Art der Behandlung
— 0·0784	0·1699	— 0·2433	vorher abgeschmirgelt.
— 0·1022	0·1496	— 0·2518	Luftpotential
— 0·1364	0·1092	— 0·2456	erhitzt bis 357°.
— 0·2276	0·053	— 0·2806	erhitzt bis 445°.
— 0·2226	0·0674	— 0·29	erhitzt bis 800°.

Ein Vergleich der Werte von *dP* erhellt, dass der Betrag, um den das Potential durch den Einfluss der Kalilauge edler wird, in gleichen Zeiträumen umso grösser ist, je unedler man das Anfangspotential misst, mit andern Worten besagt dies: je höher die Konzentration des das aktive Potential bedingenden Wasserstoffs, umso stärker ist die Abgabe des Wasserstoffs in gleichen Zeiträumen. Das Resultat steht also völlig in Einklang mit der vertretenen Auffassung.

IV. Nachweis, dass durch Glühen im Wasserstoff das Metall unedler wird.

Aus der Hypothese folgt weiter, dass beim Glühen in *H* Eisen und Nickel, vor allem Eisen, aktiver werden müssen, da bekanntlich beide Metalle in der Hitze beträchtliche Mengen dieses Gases aufzunehmen vermögen. Die Versuche bestätigen dies.

Tabelle 10.

Eisenstab in $^1/_{10}$-norm. Kalilauge, geglüht in Wasserstoff.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·0972	abgeschmirgelt.
— 0·1694	Luftpotential.
— 0·0874	erhitzt bis etwa 400°.
+ 0·0150	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·0254	erhitzt bis zur Weissglut.

Durch Glühen in Wasserstoff erzielt man eine starke Aktivierung, die eine Höhe von 0·1844 Volt erreicht.

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass beim Glühen in *H* das Eisen stark aktiviert wird; erhitzt man aber bis zur Weissglut und lässt dann schnell abkühlen, so nimmt das Potential wieder ab. Dies Ergebnis erklärt sich aus der Theorie leicht. Beim Erhitzen bis zur Rotglut nimmt das Eisen beträchtliche Mengen *H* auf und wird dadurch aktiv; steigert man aber die Temperatur bis zur Weissglut, so tritt zu gleicher Zeit die entgegengesetzte Reaktion, nämlich das Austreiben des *H* aus dem Eisen ins Spiel. Überwiegt der letztere Vorgang, wie das tatsächlich der Fall ist, so wird das Eisen passiver.

Tabelle 11.

Nickelstab in $^1/_{100}$-norm. Kalilauge, geglüht in Wasserstoff.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·1744	Luftpotential.
— 0·0954	abgeschmirgelt.
— 0·2062	erhitzt bis etwa 400°.
— 0·1656	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·2252	erhitzt bis zur Weissglut.

Da Nickel bekanntlich viel weniger leicht *H* aufnimmt als Eisen, so war hier kein so sehr in die Augen fallender Einfluss des *H* zu erwarten. Nur beim Erhitzen bis zur Rotglut zeigt sich das Potential der Nickelelektrode etwas edler als das Luftpotential, während beim Erhitzen bis etwa 400° und bis zur Weissglut eine schwache Passivierung zu verzeichnen ist.

Ich wiederholte den Versuch noch einmal mit der Abweichung

gegen den frühern Versuch, dass das Metall zwei Stunden lang auf den angegebenen Temperaturen gehalten wurde anstatt einer halben Stunde, wie bei den frühern Versuchen.

Tabelle 12.

Nickelstab in $^1/_{100}$-norm. Kalilauge, 2 Stunden geglüht in Wasserstoff.

Potential in Volt	Art der Behandlung
— 0·1718	Luftpotential.
— 0·0746	abgeschmirgelt.
— 0·2222	erhitzt bis etwa 400°.
— 0·1772	erhitzt bis zur Rotglut.
— 0·2064	erhitzt bis zur Weissglut.

Tabelle 12 stimmt mit Tabelle 11 ziemlich überein; dass jetzt beim Erhitzen bis zur Rotglut an Stelle der schwachen Aktivierung auch eine schwache Passivierung eingetreten ist, ist ziemlich belanglos, da die Potentialänderung eine so geringe ist.

Wenn Nickel nun durch Wasserstoff auch keine starke Aktivierung erfährt, so verhindert der Wasserstoff doch auf der andern Seite ebenso sehr die starke Passivierung, die beim Erhitzen im Vakuum und im Stickstoff (Tabelle 5) auftritt. Der Versuch zeigt also, wie schon vorweg erwartet, nur, dass Nickel weniger bereitwillig Wasserstoff aufnimmt als Eisen. Dafür spricht auch der Befund von B. Römmler[1]), dass Elektrolytnickel nur geringe Mengen Wasserstoff enthält.

Aus diesen Versuchen folgt:

1. Durch Glühen in Luft, in Stickstoff und im Vakuum wird Eisen und Nickel passiv, und zwar umso mehr, je höher die Temperatur ist.

2. Durch Glühen im Wasserstoff werden die Metalle aktiv. Steigert man aber die Temperatur sehr hoch, so nimmt das Potential wieder ein wenig ab.

Die Versuche sind mit der Oxydtheorie und Saustoffbeladungstheorie nicht in Einklang zu bringen, denn beim Glühen in Stickstoff fehlt der Sauerstoff, welcher die schützende Oxydhaut oder die Sauerstofflegierung bilden könnte. Man kann diesen Versuch ebenfalls als experimentum crucis gegen diese beiden Theorien bezeichnen. Auch auf Grund der Wertigkeitstheorie lassen sich die Versuche nicht deuten, es sei denn, dass man eine Reihe von Hilfshypothesen einführt, z. B. dass die Wertigkeit von dem umspülenden Gas abhängt. Dagegen lassen sich auf Grund der oben aufgestellten Hypothese, dass das reine Metall passiv ist und durch den beschleunigenden Katalysator Wasser-

[1]) Dissertation, Dresden 1909.

stoff aktiv wird, die Resultate sehr leicht zusammenfassen. Durch Glühen in Luft, Stickstoff und im Vakuum wird der Wasserstoff ausgeschieden, und infolgedessen wird das Metall passiv. Durch Glühen in Wasserstoff, wobei das Metall Gas aufnimmt, wird es dagegen aktiv. Wenn die Temperatur in Wasserstoff zu sehr gesteigert wird, so tritt zu gleicher Zeit die entgegengesetzte Reaktion ein, nämlich das Austreiben des H, und infolgedessen sinkt wieder das Potential.

V. Nachweis, dass nur Wasserstoffionen aktivieren.

Nachdem die vorangegangenen Versuche wahrscheinlich gemacht haben, dass der Wasserstoff der beschleunigende Katalysator ist, erhebt sich die Frage, ob das H-Molekül oder das H-Ion das wirksame Agens ist.

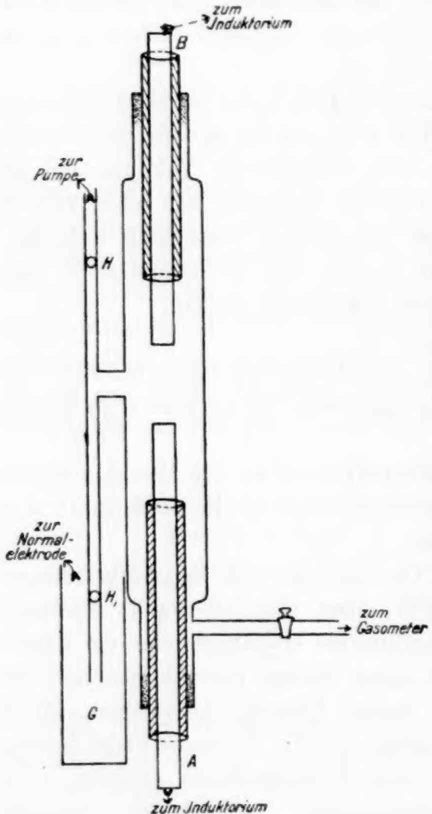


Fig. 9.

Anordnung des Versuchs.

Um dies zu entscheiden, benutzte ich folgende Anordnung, die hauptsächlich das Ziel verfolgte, das Metall zu untersuchen, ohne dass es mit Luft in Berührung kam. Die eingekitteten Eisen- oder Nickelstäbe A und B wurden auf 4 cm aneinander gebracht. Das Gefäss G enthielt den Elektrolyten. Waren die Metallstäbe in dem betreffenden Gas behandelt, so wurde das Gefäss evakuiert und durch den Hahn H die Flüssigkeit in die Röhre eingelassen. Alles weitere lässt die Figur erkennen. Die Elektroden A und B waren zum grössten Teil mit einem Glasrohr bedeckt, so dass nur die obern Enden von dem Gase umspült waren.

Funkenentladungen.

Zur Erzeugung des Funkens benutzte ich ein grosses Induktorium. Bei jedem Versuch liess ich den Funken eine halbe Stunde überspringen. Dann evakuierte ich und liess durch den Hahn H die Flüssigkeit in die Röhre steigen. War

die Röhre bis zur Hälfte gefüllt, so liess ich in die andere Hälfte wieder Gas einströmen, so dass immer nur der jeweilig gemessene Stab in die Flüssigkeit eintauchte, und ich die zweite Messung einfach nach Umstülpen der Röhre vornehmen konnte.

Eisen.

Tabelle 1.

Die Röhre wurde mit molekularem Wasserstoff gefüllt. Die Eisenstäbe blieben eine halbe Stunde in dem Gas. Darauf wurde evakuiert, der Elektrolyt in die Röhre eingelassen und das Potential der Stäbe bestimmt.

	A. Potential *Fe/KOH* in Volt	B. Potential *Fe/KOH* in Volt
Vor dem Versuch	— 0·1066	— 0·1134
Nach dem Versuch	— 0·1094	— 0·1122

Der Versuch lehrt, dass molekularer Wasserstoff das Potential nicht wesentlich beeinflusst. Die geringe Änderung im Potential, die sich nach zwei verschiedenen Richtungen hin bewegt, kann nicht dem Einfluss des Gases zugeschrieben werden, da sie ja sonst nach einer Richtung hin hätte erfolgen müssen. Zudem ist der Betrag der Änderung so klein, dass man dieselben nicht zu berücksichtigen braucht.

Tabelle 2.

Die Röhre wird wiederum mit Wasserstoff gefüllt, dann ging eine halbe Stunde der Funke des Induktoriums zwischen den beiden eingekitteten Stäben, der das Gas in der Röhre ionisiert.

	A: Anode. Potential *Fe/KOH* in Volt	B: Kathode. Potential *Fe/KOH* in Volt
Vor dem Versuch	— 0·0426	— 0·0544
Nach dem Versuch	+ 0·0868	+ 0·1084

Der Funke veranlasst im Wasserstoff eine starke Aktivierung. Die Aktivierung betrug an der Anode 0·1294 Volt, an der Kathode 0·1628 Volt.

Tabelle 3.

Die Änderung im Versuch 3 gegen Versuch 2 besteht darin, dass der Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt wurde. Im übrigen waren die Bedingungen die gleichen.

A: Anode. Potential *Fe/KOH* in Volt		B: Kathode. Potential *Fe/KOH* in Volt
	Vor dem Versuch	
— 0·0736		— 0·0358
	Nach dem Versuch	
— 0·1118		— 0·1778

Die Tabelle zeigt, dass der Funke in *N*-Eisen passiviert. Die Passivierung beträgt an der Anode 0·0382 Volt, an der Kathode 0·1420 Volt.

Eine Untersuchung in Luft war bei dieser Anordnung ausgeschlossen, da die Funkenentladung in Luft die Bildung von Stickoxyden bedingt.

Die Untersuchung an Eisen wiederholte ich auch in diesem Falle mit Nickel.

Nickel.

Tabelle 4.

Analog zu den Untersuchungen beim Eisen untersuchte ich auch beim Nickel zunächst den Einfluss von molekularem Wasserstoff, unter den gleichen Bedingungen wie der Versuch, den Tabelle 1 erläutert, angestellt wurde.

A: Anode. Potential *Ni/KOH* in Volt		B: Kathode. Potential *Ni/KOH* in Volt
	Vor dem Versuch	
— 0·2454		— 0·2030
	Nach dem Versuch	
— 0·2504		— 0·2118

Die vor und nach dem Aufenthalt in Wasserstoff gemessenen Potentiale sind so gut wie gleich. Bei der zweiten Messung ist das Potential in beiden Fällen etwas edler. Die sehr gelinde Passivierung ist wohl der schwach passivierenden Wirkung der Lauge zuzuschreiben. Auf jeden Fall aber wirkt der molekulare Wasserstoff nicht aktivierend.

Tabelle 5.

Nickelstäbe eingekittet. Die Röhre war mit Wasserstoff gefüllt. Eine halbe Stunde ging der Funke eines Induktoriums zwischen den Nickelstäben über.

A: Anode. Potential *Ni/KOH* in Volt		B: Kathode. Potential *Ni/KOH* in Volt
	Vor dem Versuch	
— 0·2272		— 0·2394
	Nach dem Versuch	
— 0·1804		— 0·1990

Der Funke bewirkt in Wasserstoff eine gelinde Aktivierung. Eine starke Aktivierung war bei Nickel nach dem frühern Befund nicht zu erwarten. Immerhin ist die Aktivierung bei beiden Stäben deutlich erkennbar. Auch kann sie keinem andern Einfluss als dem des ionisierten Wasserstoffs zugeschrieben werden.

Tabelle 6.

Versuch 6 zeigt gegen 5 nur die eine Abweichung, dass der Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt wurde.

A: Anode. Potential *Ni/KOH* in Volt	B: Kathode. Potential *Ni/KOH* in Volt
Vor dem Versuch	
— 0·1854	— 0·226
Nach dem Versuch	
— 0·2936	— 0·336

In beiden Fällen ist das Potential um 0·11 Volt edler geworden; es tritt also, wie zu erwarten, in ionisiertem *N* eine nicht unbeträchtliche Passivierung auf.

Zusammengefasst bekunden die Beobachtungen des letzten Teils:

1. Die Anwesenheit molekularen Wasserstoffs bedingt weder bei Eisen, noch bei Nickel eine Änderung des Potentials.

2. Bei beiden Metallen bewirkt der Funke in Wasserstoff eine Aktivierung, in Stickstoff eine Passivierung. — Luft konnte zum Vergleich nicht herangezogen werden.

Da der Funke Wasserstoff dissociiert, so folgt hieraus, dass nur das Wasserstoffion wirksam ist.

Dies Ergebnis wurde durch weitere Versuche bestätigt. Bekanntlich findet bei der Glimmentladung eine stärkere Ionisation statt; es war daher zu erwarten, dass Eisen und Nickel in Glimmstrom in einer Wasserstoffatmosphäre ausserordentlich rasch und stark aktiviert werden müssten.

Glimmentladungen.

Die Untersuchungen habe ich nur mit Eisen ausgeführt. Wegen der allerorts gefundenen Übereinstimmung von Eisen und Nickel erübrigte sich eine Untersuchung dieses Metalls.

Die Anordnung war dieselbe, wie bei den Untersuchungen über den Einfluss von Funkenentladungen. An die Stelle des Induktoriums trat eine Hochspannungsbatterie von 840 Volt.

Tabelle 1.

Eisenstäbe in Wasserstoffvakuum zur Anode und Kathode einer Batterie von 840 Volt gemacht. Dauer des Stromdurchgangs eine halbe Stunde. Gemessen wurde wiederum gegen $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

A: Anode. Potential *Fe/KOH* in Volt		B: Kathode. Potential *Fe/KOH* in Volt
	Vor dem Versuch	
+ 0·0326		— 0·0406
	Nach dem Versuch	
+ 0·1404		+ 0·2016

Das Potential wurde bei beiden Stäben wesentlich unedler. Die an der Kathode erreichte Aktivierung beträgt 0·2422 Volt, die an der Anode erreichte 0·1078 Volt.

Tabelle 2.

Der Versuch 2 bringt gegen 1 nur die eine Abweichung, dass der Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt wurde.

A: Anode. Potential *Fe/KOH* in Volt		B: Kathode. Potential *Fe/KOH* in Volt
	Vor dem Versuch	
+ 0·011		+ 0·0344
	Nach dem Versuch	
— 0·094		— 0·1416

Der Glimmstrom verursacht in Stickstoff eine nicht unbeträchtliche Passivierung. Das Potential der Anode wurde um 0·1 Volt, das der Kathode um 0·176 Volt edler

Das Ergebnis der beiden Untersuchungen ist:

Der Glimmstrom verursacht in Wasserstoff eine starke Aktivierung, in Stickstoff eine beträchtliche Passivierung.

Auch diese Versuche lassen sich auf Grund der Wertigkeits- und Sauerstoffbeladungstheorie nicht deuten; sie stehen aber in bestem Einklang mit der oben aufgestellten Hypothese.

VI. Aktivieren durch flüssige Ionen nach Muthmann und Frauenberger[1]).

Als letzten Beweis für die aktivierende Wirkung ionisierten Wasserstoffs bringe ich das Resultat einiger Untersuchungen von Muthmann und Frauenberger, die eine Aktivierung durch flüssige Ionen erzielten.

In ihren Bemühen, die höchsten Potentialsprünge für Eisen und Nickel zu erhalten, bedienten sie sich folgender Methode. Es wurden Platinspitzen oder Stäbe der betreffenden Metalle in einer Sulfatlösung nach den Vorschriften der Elektroanalyse mit einer Metallschicht überzogen, dann sorgfältig abgespült und in sehr reines Wasser gehängt,

---

[1]) A. a. O.

in dem sich ausserdem eine Platinelektrode befand. Die Aktivierung geschah nun in der Weise, dass unter Benutzung des Metalls als Kathode und des Platins als Anode ein Strom hindurchgeschickt wurde, derart, dass soeben das Auftreten von Gasbläschen zu beobachten war. Die dazu aufgewendete Spannung betrug 60 Volt. Die Stromstärke war weniger als ein Milliampère. Nach 30 Minuten langer Elektrolyse wurden dann die Potentialsprünge möglichst schnell gemessen. Die durch zahlreiche Versuche auf diese Weise erhaltenen höchsten Werte waren folgende:

$$Fe|FeSO_4 = +0{\cdot}38 \text{ Volt},$$
$$Ni|NiSO_4 = +0{\cdot}32 \text{ Volt}.$$

Das Ergebnis der Versuche weckte in den Beobachtern selbst den Gedanken an die Möglichkeit, dass bei diesen Potentialwerten der Wasserstoff eine Rolle spiele. Sie glaubten indessen, die Frage verneinen zu müssen, weil die Differenz zwischen diesen Werten und den durch mechanische Reinigung erhaltenen höchsten Werten bei beiden Metallen so ziemlich dieselben und nicht sehr gross sind.

Schon F. Förster[1]) hat nachgewiesen oder wenigstens wahrscheinlich gemacht, dass die von Muthmann und Frauenberger gemessenen durch mechanische Reinigung erzielten hohen Potentiale zu gross gemessen sind. Als höchsten durch Abschmirgeln auf einer Drehbank erzielten Potentialwert mass ich:

$$Fe/FeSO_4 = +0{\cdot}16 \text{ Volt}$$
$$Ni/NiSO_4 = +0{\cdot}06 \text{ Volt}$$

Trotz grösster Bemühungen gelang es mir nicht, höhere Werte zu erhalten.

Es liegen sonach die durch mechanische Reinigung erzielten aktiven Potentiale wesentlich tiefer als die durch kathodische Polarisation in reinem Wasser gewonnenen, welche entschieden dem Einfluss der flüssigen Ionen zuzuschreiben sind. Somit sprechen auch diese Versuche zugunsten der Annahme, dass Wasserstoffionen stark aktivieren.

VII. Nachweis, dass beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand $+H$-Ionen entweichen.

Im vorhergehenden ist nachgewiesen worden, dass positive H-Ionen die Aktivität bewirken. Es fragt sich nun: In welchem Zustand befindet sich der Wasserstoff in Eisen und Nickel; in molekularem oder ionisiertem? Wir sehen, dass durch Erhitzen in Luft und Stickstoff die Metalle passiv

[1]) A. a. O.

werden. Lässt sich nun nachweisen, dass hierbei $+H$-Ionen entweichen, so ist damit der Beweis geführt, dass der Wasserstoff im Ionenzustand in Eisen und Nickel gelöst ist. Löst sich der Wasserstoff dagegen als Molekül auf, so wird er beim Entweichen keine Ladung mit sich führen.

Elster und Geitel[1]) fanden bei umfangreichen Untersuchungen über Flammenelektrizität unter mehrfach veränderten Versuchsbedingungen, dass ein glühender Körper sowohl sich selbst wie in die Nähe gebrachte Leiter elektrisiert, und zwar wurde der in die Nähe gebrachte Leiter im entgegengesetzten Sinne elektrisiert. In Luft, O, CO_2 und Leuchtgas lud sich der Körper selbst negativ, in Wasserstoff dagegen positiv bei genügend hoher Temperatur. Diese Beobachtung spricht zugunsten der Auffassung, dass der Wasserstoff als Ion im Metall gelöst ist. In Luft, O, CO_2 und Leuchtgas nämlich entsenden die Metalle beim Glühen positive H-Ionen, sie werden dadurch selbst ärmer an positiven Ionen, laden sich also negativ, während der in die Nähe gebrachte Leiter durch Aufnahme der positiven H-Ionen seine positive Ladung erhöht. Im Wasserstoff ist der Vorgang bei genügend hoher Temperatur ein umgekehrter. Das Metall nimmt mehr positive H-Ionen auf, als es entsendet, wird also positiver. Im Gas bleibt eine stärkere negative Ladung zurück, die einem in die Nähe gebrachten Leiter die positive Ladung entzieht. Der Leiter selbst wird negativer.

Ich wiederholte diese Untersuchungen von Elster und Geitel für Eisen und Nickel, über welche Metalle kaum Beobachtungen vorlagen, erweiterte ferner die Versuche dahin, dass ich die verwandten Glühdrähte mit Wasserstoff belegte, einmal, indem ich den Funken eines Induktoriums durch eine Röhre mit Wasserstoff schickte, in dem sich der Glühdraht befand, zu zweit dadurch, dass ich den Draht zur Kathode eines Stroms in sehr verdünnter Lauge machte.

Versuchsanordnung.

Ich benutzte eine Anordnung, die der von Elster und Geitel angewandten ähnlich war. Die von Geissler, Bonn, angefertigte Röhre erklärt die Fig. 10.

Die Kugel von $1^1/_2$ Liter Inhalt war unten durch einen mit Quecksilber gedichteten Schliff S geschlossen. m und n sind zwei Stahlstäbe von 2 mm Dicke, sie dienen zur Zuleitung des Glühstroms, welchen die Batterie B liefert. C und D sind zwei kleine Schräubchen, die einen leichten Wechsel des Glühdrahts a ermöglichen. b ist eine Sonde aus Eisenblech, die mit einem Quadrantelektrometer verbunden ist. Um

[1]) Wiener Berichte, Abt. IIa, **97** (1888).

elektrostatische Störungen zu eliminieren, ist die Mitte des Drahtes CD durch den Draht l mit der Erde verbunden. Zum Trocknen der Röhre dient das Platinschiffchen P mit P_2O_5, das mit Hilfe eines Schliffs leicht ausgewechselt werden konnte.

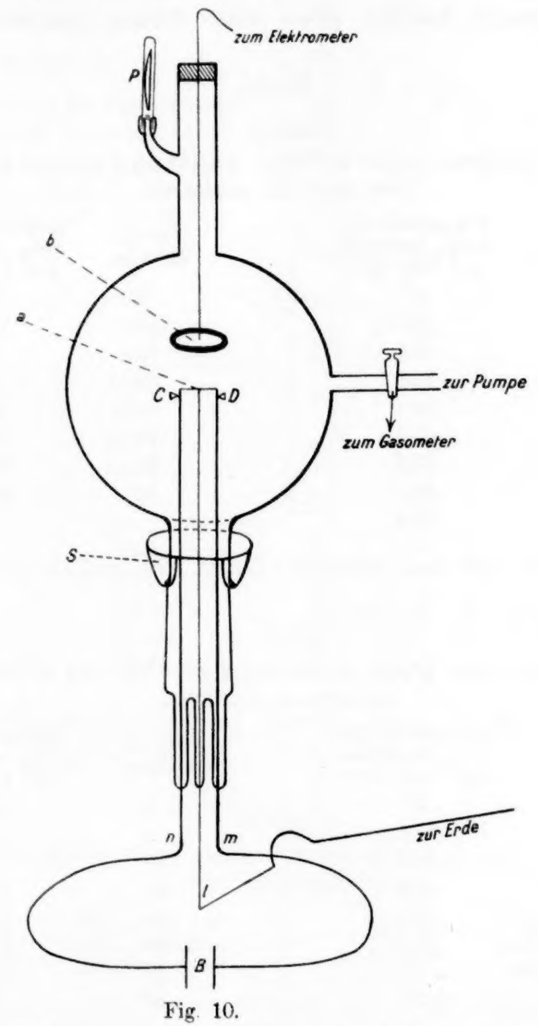


Fig. 10.

Zwischen Elektrometer und Elektrodenplatte war ein Quecksilberunterbrecher eingeschaltet. Die beiden Zuleitungsdrähte tauchten in ein Quecksilbernäpfchen, das mit der Erde in Verbindung stand. Nur während der Dauer der Beobachtung war die Erdleitung aufgehoben. Der ganze Aufbau war elektrostatisch geschützt. Die Isolation der Zuleitung

erwies sich als ausreichend. Die Nadel des Elektrometers war mit 160 Volt aufgeladen; das eine Quadrantenpaar war geerdet. Bei der Eichung erhielt ich für 2 Volt einen Ausschlag von 266, bzw. 268 Skalenteilen.

Die folgenden Tabellen geben einen Auszug aus den erhaltenen Resultaten.

Eisen.

Tabelle 1.

Eisen in Luft. Stahldraht von 0·3 mm Dicke, geglüht mit 8 Volt und 3 Amp. in Luft. Der Draht war rotglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	9	54·3
1	24·7	10	56·4
2	30·1	15	65·4
3	34·6	20	71·4
4	39·1	30	78·2
5	43·6	40	87·9
6	47·4	50	96·1
7	49·9	60	105
8	52·3		

Es wurde von dem glühenden Draht eine positive Ladung abgegeben.

Tabelle 2.

Stahldraht 0·3 mm Dicke, geglüht in Wasserstoff mit 8 Volt und 4·7 Amp. Der Draht war schwach rotglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	8	104·8
1	34·5	9	107
2	74·8	10	108·5
3	89·8	15	110·7
4	95·8	20	108·5
5	98·8	25	105·9
6	101·1	30	101
7	103·3	40	98·3

Es wurde wieder eine positive Ladung von dem glühenden Draht abgegeben. Den Gegensatz von Tabelle 1 und 2 erhellt am besten die Fig. 11.

Der Anstieg bei Wasserstoff ist anfangs wesentlich grösser als beim Glühen in Luft. Die Zunahme wird schnell kleiner. Die Kurve erreicht

bei 15 Minuten einen Knickpunkt, und die Ladung erfolgt im umgekehrten Sinne.

Nickel in Luft, Stickstoff und Wasserstoff.

Tabelle 3.

Nickeldraht von 0·3 mm Dicke, geglüht mit 12 Volt und 6·6 Amp. in Luft.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0
1	12
2	45
3	75
4	96
5	110
6	120
7	126
8	131·2
9	135
10	140·2
15	148·5
25	153·75
45	156
60	158·25
90	159·75

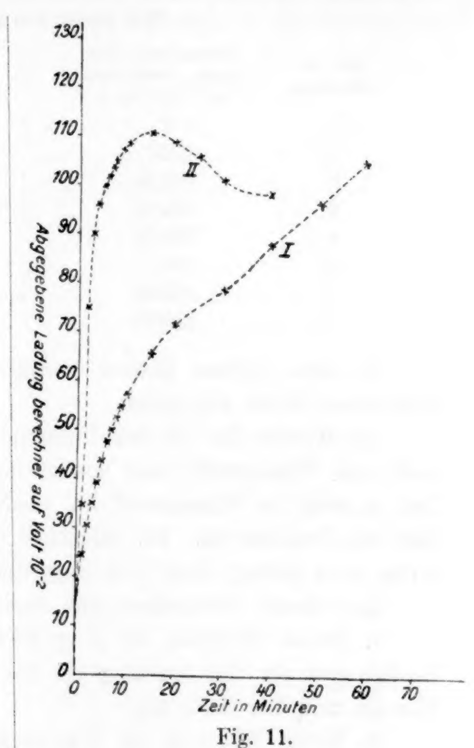


Fig. 11.

Der Draht war gelbglühend. Der Ausschlag des Elektrometers entsprach einer positiven Ladung.

Tabelle 4.

Nickeldraht von 0·3 mm Dicke, geglüht mit 12 Volt und 7·2 Amp. in Stickstoff. Der Draht war gelbglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	8	125·25
1	6	9	131·25
2	38·25	10	136·5
3	66·5	15	151·5
4	84·7	20	160·5
5	98·2	30	169·5
6	109·4	45	179·25
7	117·7		

Tabelle 5.

Nickeldraht von 3 mm Dicke, geglüht mit 12 Volt und 10·8 Amp. in Wasserstoff. Der Draht war gelbglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	8	147·75
1	112·5	9	148·5
2	122·25	10	148·5
3	126·75	11	144·75
4	132·75	25	129·75
5	138	40	123
6	143·25	60	117
7	146·25	70	111

In allen diesen Reihen wurde eine positive Ladung von dem glühenden Draht abgegeben.

Die Kurven für die drei Untersuchungen von Nickel in Luft, Stickstoff und Wasserstoff sind wieder auf einer Tafel (Fig. 12) vereinigt. Der Anstieg in Wasserstoff ist wieder sehr stark. Nach 10 Minuten tritt die Umkehr ein. Bei Stickstoff ist der Anstieg in den ersten Minuten sehr gering, dann tritt eine stärkere Steigung auf.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Beim Glühen in *N* geben Eisen und Nickel positive Ladungen ab. Im Anfang ist die Abgabe eine sehr grosse und nimmt mit der Zeit ab.

2. Beim Glühen in Wasserstoff wird ebenfalls anfangs eine positive Ladung abgegeben, nach kurzer Zeit erreicht die Kurve ein Maximum, um fortdauernd zu fallen.

In dem vorhergehenden Abschnitte ist bewiesen worden, 1. dass durch Aufnahme von Wasserstoff das Metall aktiv wird, und 2. dass durch Glühen, wenn der Wasserstoff entweicht, das Metall passiv wird. Zu gleicher Zeit wird hierbei eine positive Ladung abgegeben. Da die positive Elektrizität stets an Materie gebunden ist, so müssen entweichende Gase die Träger der Elektrizität sein, sie müssen also auch im Eisen als positive Ionen gelöst sein. Tatsächlich hat Belloc[1]) nachgewiesen, dass parallel mit der Aussendung elektrischer Ladungen eine Aussendung okkludierter Gase verläuft. Bei Eisen kommen als Gas nur Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff in Betracht. Kohlensäure tritt aber nach dem Erhitzen auf 550°, wie ebenfalls von Belloc nachgewiesen, nicht mehr auf. Es bleiben somit nur Stickstoff und Wasser-

[1]) Ann. Chim. Phys. **18**, 1909.

stoff übrig. Die von den Metallen okkludierten Mengen Stickstoff sind sehr gering, vor allem im Vergleich mit den enormen Mengen von Wasserstoff die Eisen aufzunehmen vermag. Ebenso ist die Aussendung

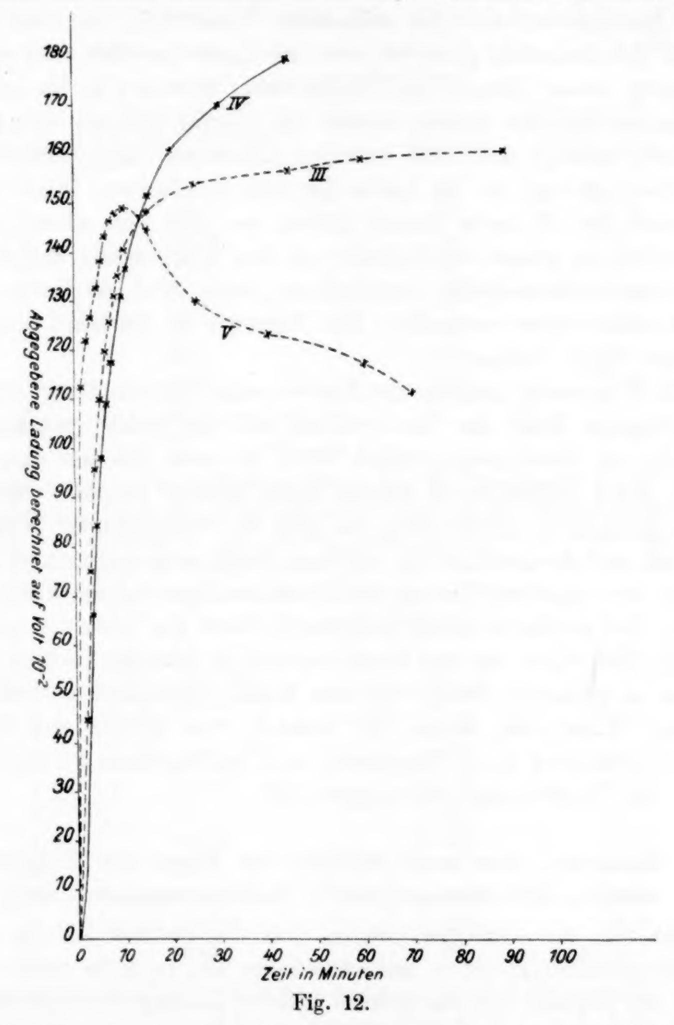


Fig. 12.

von Stickstoff sehr gering gegen die Aussendung von Wasserstoff[1]). Also selbst, wenn der Stickstoff an der positiven Ladung beteiligt wäre, würde er nur einen geringen Teil derselben liefern[2]). Wir sind daher

[1]) Aus den spektroskopischen Untersuchungen von Konen und Jungjohann (loc. cit.) geht hervor, dass nur Wasserstoff in nennenswerter Menge vom Eisen abgegeben wird.

[2]) Da, wie aus den Versuchen über Glühen in *H* und *N* hervorgeht, der Stick-

berechtigt, nur den Wasserstoff bei der Erklärung der letzten Versuche in Betracht zu ziehen.

Auf Grund dieser Annahme lassen sich die Kurven leicht deuten. Beim Erhitzen entweicht der okkludierte Wasserstoff, und zwar anfangs, da die Konzentration gross ist, viel; im Laufe der Zeit wird die Konzentration immer kleiner, und infolgedessen entweicht in der Zeiteinheit immer weniger; die Kurve, welche die Abgabe mit der Zeit darstellt, wird also anfangs sehr steil verlaufen (Abszissen: Zeit, Ordinaten: abgegebene Ladung), um im Laufe der Zeit abzuflachen. Wird die Konzentration der H-Ionen immer kleiner, so wird von einem gewissen Augenblick an ebenso viel Ladung von dem Elektrometer aufgenommen, wie durch Isolationsfehler verschwindet; dann wird die Kurve parallel der Abszissenachse verlaufen. Die Versuche in Stickstoff zeigen tatsächlich diesen Verlauf.

In Wasserstoff müssen die Kurven einen andern Gang zeigen; da der glühende Draht das Gas ionisiert, und das positiv geladene H-Ion begierig von Eisen aufgenommen wird, so muss das Gas sich negativ laden. Beim Glühen in H werden daher anfangs ebenfalls positive H-Ionen abgegeben; sobald aber das Gas in nennenswerter Weise ionisiert ist, und das positive Ion von dem Metall aufgenommen wird, muss infolge der negativen Ladung des Gases das Potential des Elektrometers sinken. Bei genügend hoher Temperatur, wenn die Ionisation sehr gross ist, lädt sich sogar das Gas sofort negativ, da jetzt das positive Wasserstoffion in grösserer Menge von dem Metall aufgenommen wird als abgegeben. Tatsächlich zeigen die Versuche von Elster und Geitel[1], dass bei genügend hoher Temperatur in H im Gegensatz zu allen andern Gasen das Elektrometer sich negativ lädt.

VIII. Nachweis, dass nach Belegen von Eisen mit H-Ionen beim Glühen eine stärkere positive Ladung abgegeben wird.

Ist nun die Annahme richtig, dass die positive Ladung auf die Abgabe positiver H-Ionen zurückzuführen ist, so muss nach den Belegen mit H-Ionen die abgegebene positive Ladung eine grössere sein. Um sicher zu gehen, dass anderweitige Einflüsse keine Rolle spielen, benutzte ich denselben Draht zweimal. Zuerst wurde der Draht in Wasserstoff geglüht und die abgegebene Ladung beobachtet, darauf der-

stoff passiviert, also dem Wasserstoff entgegenwirkt, so wird er beim Entweichen durch Glühen ebenfalls wahrscheinlich dem H entgegenwirken, also eine negative Ladung mit sich führen.

[1]) A. a. O.

selbe Draht zum zweiten Versuch benutzt, wobei der Funke den Wasserstoff in der Röhre ionisierte. Ich bezeichne die Versuchsreihen mit a und b.

Tabelle 6a.

Stahldraht von 0·3 mm Dicke, geglüht mit 8 Volt und 5·5 Amp. in Wasserstoff. Der Draht war gelbglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	9	171
1	63	10	172·5
2	98·25	15	174
3	122·25	25	168
4	138·75	40	149·25
5	150	60	145·5
6	157·5	180	139·5
7	163·5	240	133·5
8	168		

Tabelle 6b.

Der bei 6a benutzte Draht wurde 1/2 Stunde dem Funken eines Induktoriums ausgesetzt. Um alle durch den Strom des Induktoriums in der Röhre hervorgerufenen Spannungen zu eliminieren, liess ich den Funken am Abend einwirken und wartete mit der Beobachtung bis zum folgenden Morgen. Freie Spannung war nicht mehr vorhanden. Geglüht wurde wieder mit 8 Volt und 5·5 Amp. Der Draht war gelbglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	9	151·5
1	74·9	10	151·5
2	118·9	15	150·75
3	131	25	149·25
4	138·25	35	143·25
5	144	45	138·75
6	147	60	133·5
7	149·25	90	127·5
8	150·75	120	121·5

In beiden Fällen wurde eine positive Ladung abgegeben.

Ein Vergleich von Tabelle 6a mit Tabelle 6b zeigt, dass der Anstieg bei 6b in den ersten Minuten ein wesentlich grösserer ist als bei 6a. Da es sich nur um ein oberflächliches Belegen mit Wasserstoffionen handelt, war eine Steigerung der Abgabe der Ladung auch nur in den ersten Minuten zu erwarten.

Bei 6a war die Gelbglut etwas weniger hell als bei 6b. Da der Widerstand des Systems keine Änderung erfuhr, muss der Widerstand

des Glühdrahtes sich etwas geändert haben, doch muss die Änderung des Widerstandes im Vergleich zum Gesamtwiderstand eine geringe sein, da eine Änderung der Einstellung des Ampèremeters nicht beobachtet wurde.

Belegen von Nickel mit *H*-Ionen durch den Funken eines Induktoriums in Wasserstoff.

Wie beim Eisen, wurde auch beim Nickel derselbe Draht zu zwei Versuchsreihen benutzt, einmal mit und einmal ohne Einwirkung des Funkens.

Tabelle 7a.

Nickeldraht von 0·3 mm Dicke, geglüht mit 12 Volt und 10·8 Amp. in Wasserstoff. Der Draht war gelbglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	8	147·75
1	112·5	9	148·5
2	122·25	10	148·5
3	126·75	15	144·75
4	132·75	25	129·75
5	138	40	123
6	143·25	60	117
7	146·25	70	111

Tabelle 7b.

Derselbe Nickeldraht wie bei 7a am Abend $^1/_2$ Stunde der Einwirkung des Funkens ausgesetzt und am andern Morgen beobachtet. Geglüht mit 12 Volt und 10·8 Amp. Der Draht war gelbglühend.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	15	168·75
1	118·5	20	168
2	138	30	157·5
3	146·25	40	150·25
4	151·5	50	141
5	154·5	60	133·5
6	156·75	70	127·5
7	158·25	80	124·5
8	159·75	90	118·5
9	160·5	120	110·5
10	161·25		

In beiden Fällen wurde eine positive Ladung von dem Draht abgegeben.

Ein Vergleich der Tabellen 7a und 7b lehrt, dass auch beim Nickel nach dem Belegen mit *H*-Ionen eine grössere positive Ladung abgegeben wird. Die Gelbglut war bei 7b etwas heller als bei 7a.

Belegen von Eisen mit *H*-Ionen durch kathodische Polarisation.

Tabelle 8a.

Stahldraht von 0·28 mm Dicke, geglüht in Luft mit 8 Volt und 3·1 Amp. Der Draht zeigt helle Rotglut.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	6	56·25
1	15	7	63
2	22·5	8	69·75
3	35·25	9	76·25
4	42·75	10	81·5
5	49·5	15	110

Der Ausschlag des Elektrometers entsprach einer positiven Ladung

Tabelle 8b.

Der bei 8a benutzte Stahldraht von 0·28 mm Dicke $^1/_2$ Stunde zur Kathode in $^1/_{10}$-norm. *KOH*-Lösung gemacht bei 4 Volt Spannung; darauf geglüht in Luft mit 8 Volt und 3·1 Amp.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0
1	76·25
2	226·25
durchgebrannt.	

Der Draht ging nach anfänglich heller Gelbglut in Weissglut über. Offenbar hat sich infolge der Beladung mit *H*-Ionen der Widerstand des Drahts geändert. Der Draht war in die bei 8a benutzte Anordnung ohne jede Änderung dieser hereingebracht worden. Das Ampèremeter gab auch im Augenblick des Einschaltens des Glühstroms eine Stromdichte von 3·1 Amp. an. Die Widerstandsänderung muss nicht unbeträchtlich sein, doch bleibt sie so gering im Vergleich zum Gesamtwiderstand der Kombination, dass das Ampèremeter nicht empfindlich genug war, die durch die Widerstandsänderung bedingte Änderung der Stromdichte zu messen.

Anfangs schien mir die grosse Widerstandsänderung durch den Wasserstoff unwahrscheinlich zu sein, doch überzeugte mich eine Mes-

sung, dass dies tatsächlich der Fall war. Auch G. Belloc[1]) findet auf Grund eingehender Untersuchungen bei normalem Gasgehalt des Stahls eine Widerstandsänderung von 12%. Bei mit Gasen übersättigtem Stahl ist somit eine grössere Widerstandsänderung nicht verwunderlich.

Tabelle 8b verzeichnet einen enormen Anstieg der positiven Ladung nach dem Belegen mit *H*-Ionen. Ich unternahm noch einen zweiten Versuch analog dem Versuch unter 8, jedoch mit der Änderung, dass ich die Stromdichte auf 3 Amp. reduzierte. Es trat in diesem Falle keine Glut auf; so entging ich dem Übelstand vorschnellen Durchbrennens des benutzten Glühdrahts.

Tabelle 9a.

Stahldraht von 0·28 mm Dicke, geglüht in Luft mit 8 Volt und 3 Amp.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	6	0·375
1	0·375	7	0·225
2	0·375	8	0·225
3	0	9	0·15
4	0·665	10	0·665
5	0·665	15	1·5

Offenbar wurde keine Ladung abgegeben. Die geringen Änderungen in der Skalenablesung am Elektrometer sind die Folgen begreiflicher gelinder Schwankungen des sehr empfindlichen Instruments.

Tabelle 9b.

Derselbe Draht wie bei 9a ½ Stunde zur Kathode eines Stroms von 4 Volt in $^1/_{10}$-norm. Kalilauge gemacht, dann geglüht mit 8 Volt und 3 Amp. in Luft.

Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten	Abgegebene Ladung, berechnet auf Volt 10^{-2}
0	0	7	18
1	3·75	8	19·35
2	8·25	9	19·725
3	11·25	10	20·25
4	14·25	15	23·25
5	15·75	40	33·75
6	17	60	43·5

Der Ausschlag des Elektrometers entsprach einer positiven Ladung.

[1]) A. a. O.

Es war auch in diesem Falle keine Glut wahrzunehmen, doch zeigt die Tabelle, dass eine nicht unbeträchtliche positive Ladung abgegeben wurde.

Die Untersuchungen 1 bis 5 zeigen, dass Eisen und Nickel beim Glühen in Luft und Stickstoff eine positive Ladung, beim Glühen in Wasserstoff erst eine positive, dann eine negative Ladung abgeben. Die Versuche 6 bis 9 beweisen eindeutig, dass nach Belegen mit H-Ionen die abgegebene positive Ladung eine grössere ist. Es dürfte damit festgestellt sein, dass tatsächlich beim Glühen des Eisens und Nickels positive H-Ionen ausgesandt werden, dass also die hohen aktiven Werte der Metalle durch die Anwesenheit positiver H-Ionen bedingt werden.

Man könnte gegen diesen Schluss den Einwand machen, dass der Wasserstoff lediglich eine Widerstandserhöhung und demnach beim Durchgang des Stroms eine Temperaturerhöhung bedingte, und dass die erhöhte Abgabe einer positiven Ladung nach dem Belegen des Eisens mit Wasserstoff allein auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen sei. Selbst wenn diese Erklärung richtig wäre, würden die Versuche trotzdem beweisen, dass der Wasserstoff im Eisen als $+$Ion gelöst sein muss. Da nämlich, wie aus den eingehenden Versuchen von Belloc[1]) hervorgeht, parallel mit der Abgabe elektrischer Ladungen eine Aussendung okkludierter Gase erfolgt und, wie auf S. 562 bewiesen, für Eisen nur Wasserstoff in Frage kommt, so kann nur der Wasserstoff der Träger der positiven Ladung sein. Der Wasserstoff verlässt somit das Eisen als Ion. Da diese Ladung nicht durch Reiben des Gases am Eisen entstanden sein kann, wie aus den Versuchen von Faraday[2]) hervorgeht, so muss der im Eisen gelöste Wasserstoff schon geladen sein, d. h. Wasserstoff ist im Eisen als Ion gelöst. Selbst wenn wir daher die nach Belegen mit Wasserstoff nachgewiesene Zunahme der Abgabe der $+$Ladung nur auf die Widerstandsänderung und die damit in Zusammenhang stehende Temperatursteigerung zurückführen, so zeigen die Versuche trotzdem, dass der Wasserstoff im Ionenzustand im Eisen enthalten ist. Sicherlich wird ein Teil der Zunahme der $+$Ladung darauf zurückzuführen sein, dass nach dem Einführen des Wasserstoffs in das Eisen die Konzentration des Gases eine grössere geworden ist.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Nach Faraday [Wiedemann, Elektrizität **1**, 913 (1893)] laden sich trockene Gase beim Reiben an festen Körpern niemals.

IX. Nachweis, dass durch die Diffusion von Wasserstoffionen ein Metall aktiviert wird.

Dafür, dass der Wasserstoff in den Metallen im Ionenzustand gelöst ist, sprechen auch die Versuche von Hoitsema[1]) und Winkelmann[2]) über die Diffusion des H durch Metalle. Aus denselben geht hervor, dass der Wasserstoff durch Palladium und manche andere Metalle, vor allem aber durch Eisen leicht diffundiert. Es war daher zu erwarten, dass, wenn Eisen an irgend einer Stelle H-Ionen löst, diese dann nach andern Stellen diffundieren und das Eisen dort aktiv machen würden. Man hätte dann den Fall, dass das passive Eisen aktiv würde, ohne dass es an der betreffenden Stelle mit einem aktivierenden Agens scheinbar in Berührung käme. Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht.

A und B sind zwei Glaströge, deren eine Seitenfläche fehlt. Diese wurde durch eine 0·2 mm starke Eisenplatte (Fe) ersetzt. P war eine Platinelektrode, N die stets benutzte Normalelektrode. Die beiden Tröge waren mit $^1/_{10}$-norm. Kalilauge, welche in geringer Weise passiviert,

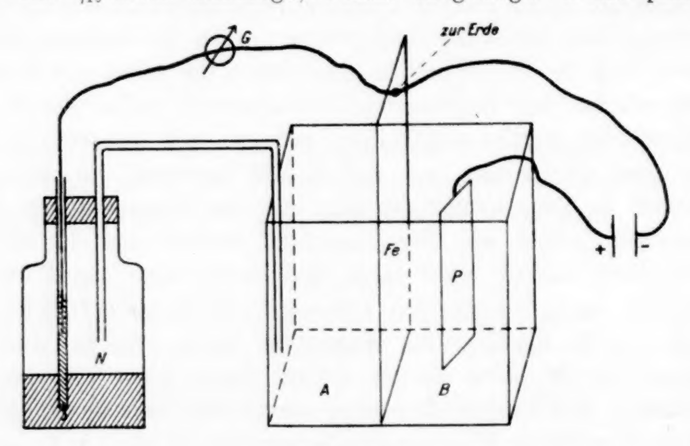


Fig. 13.

beschickt. Die Eisenplatte war zur Erde abgeleitet. Zwischen Fe und P wurde eine Polarisationsspannung von 4 Volt gelegt. Fe war Kathode. Auf der andern Seite wurde Fe gemessen gegen die Normalelektrode N mit Hilfe des als Nullinstrument dienenden Galvanometers G. Drang nun der Wasserstoff, der auf der einen Seite von Fe gebildet wurde, in die Eisenplatte ein, so musste er eine Änderung des Potentials der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 1 (1895).

[2]) A. a. O.

Eisenelektrode gegen die Normalelektrode bewirken. Ich lasse zwei Versuchsreihen folgen, die die Durchlässigkeit dartun.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Potentialsprung *Fe/KOH* in Volt	Art der Behandlung
15[1]	— 0·1924	15 Minuten nach Einfüllen der *KOH*-Lösung in die Tröge zuerst das Potential gemessen.
16	— 0·1810	
17	— 0·1766	
18	— 0·1750	
0	— 0·1750	Nach 18 Minuten der Polarisationsstrom zwischen *Fe* und *P* geschlossen.
1	— 0·1804	
2	— 0·1860	
3	— 0·1878	
4	— 0·1888	
5	— 0·1894	
10	— 0·1914	
20	— 0·1844	
40	— 0·1764	
60	— 0·1590	
80	— 0·1084	
100	— 0·0774	
180	— 0·0372	

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	Potentialsprung *Fe/KOH* in Volt	Art der Behandlung
0	— 0·2304	Potential gleich nach dem Einfüllen von *KOH* gemessen.
1	— 0·2590	
2	— 0·2670	
4	— 0·2698	
8	— 0·2704	
10	— 0·2664	
12	— 0·2628	
14	— 0·2584	Nach 12 Minuten wurde der Polarisationsstrom geschlossen und die Potentialänderung mit der Zeit gemessen.
16	— 0·2542	
18	— 0·2494	
30	— 0·2188	
40	— 0·1798	
50	— 0·1498	
60	— 0·1480	
80	— 0·1372	
100	— 0·1438	
120	— 0·1280	
150	— 0·1114	
180	— 0·0934	

[1] In den ersten 15 Minuten schwankte das Potential um dieselben kleinen Werte wie zwischen den Minuten 15—18.

Die Tabellen zeigen, dass der Einfluss der Lauge von Bedeutung ist für die Schnelligkeit der bemerkbaren Wirkung des Wasserstoffs. In Tabelle 1, wo die Lauge eine gelinde passivierende Wirkung ausübt im Augenblick des Einschaltens des Polarisationsstroms, dauert die passivierende Wirkung noch 10 Minuten lang fort, um dann einer erst schwach, bald aber stärker werdenden Aktivierung Platz zu machen. In Tabelle 2, wo die Lauge im Augenblick des Stromschlusses gelinde aktiviert, tritt schon nach einigen Minuten eine immer stärker werdende Aktivierung auf, die dem Einflusse des diffundierten Wasserstoffs zuzuschreiben ist. Die Aktivierung erreicht nach drei Stunden in beiden Fällen die nicht unbeträchtliche Höhe von 0·16 bis 0·18 Volt. Aus den Versuchen geht somit hervor: Wasserstoffionen vermögen, wenn sie an irgend einer Stelle in Berührung mit einem Metall kommen, durch Diffusion andere Stellen zu aktivieren.

Es dürfte auch dieser Versuch beweisen, dass die hohen aktiven Potentiale dem im Eisen gelösten oder okkludierten Wasserstoff zuzuschreiben sind.

§ 6. Theoretische Betrachtungen.

Im vorhergehenden glaube ich, den Beweis geführt zu haben, dass der passive Zustand den reinen Metallen eigentümlich ist, und dass der aktive durch die Anwesenheit des positiv geladenen Wasserstoffions bedingt wird. Es fragt sich nun, wie lassen sich im Lichte dieser Auffassung die Erscheinungen an den passivierbaren Metallen einheitlich zusammenfassen[1]).

Bringt man Eisen, welches stets Wasserstoff enthält, in eine luftfreie wässerige Lösung eines Ferrosalzes, so wird es wegen der Anwesenheit des Katalysators einige Ferroionen aussenden und dadurch einen wenn auch nur kleinen Teil seines elektrolytischen Lösungsdrucks erreichen. Immerhin wird es eine gewisse Menge Wasserstoffionen des umgebenden Wassers entladen. Dieser gasförmige Wasserstoff ist nach den Untersuchungen von J. J. Thomson[2]) und seiner Schüler stets geladen. Indem nun das Eisen das positiv geladene Wasserstoffion aufnimmt, nimmt die Konzentration des Katalysators zu;

---

[1]) Die nachfolgenden Betrachtungen besitzen manche Ähnlichkeit mit denen Försters (loc. cit.), allerdings auch manche Abweichungen, da ich das Wasserstoffion, Förster den Wasserstoff als Katalysator annehmen. Dazu kommt, dass Förster für gewisse Erscheinungen die Oxydtheorie zu Hilfe nimmt, während ich diese verwerfe. Betreffs der Gründe, welche mich hierzu veranlassen, siehe Starks Jahrbuch der Radioaktivität 8, 91 (1911).

[2]) The conduction of electricity through gases.

das Eisen vermag also jetzt schneller Ionen auszusenden, das Potential steigt an und ebenso die Lösungsgeschwindigkeit usw., bis schliesslich ein Gleichgewicht erreicht wird, bei dem der Lösungsdruck gleich dem osmotischen Druck ist.

In verdünnter saurer Lösung geht dieser Vorgang so schnell von statten, dass das Eisen explosionsartig aus dem passiven in den aktiven Zustand übergeht.

Das augenblickliche Potential hängt also hiernach ab von dem Gehalt an Wasserstoffionen an der Oberfläche. Ist die Konzentration klein, so zeigt das Eisen ein edles Verhalten. Ist sie gross, so ist das Eisen aktiv. Im gewöhnlichen Zustand, wo die Konzentration der H-Ionen eine mittlere ist, schwankt auch das Potential zwischen den beiden extremen Werten.

Wollen wir nun Eisen passivieren, so müssen wir den Katalysator entfernen. Dies gelingt:

a) durch Erhitzen,

b) dadurch, dass wir das H-Ion in den molekularen indifferenten Zustand überführen.

Dies letztere wird erreicht durch Oxydationsmittel. Sie setzen den Wasserstoffgehalt des Eisens so weit herab, dass dieses infolge seiner geringen Ionenbildungsgeschwindigkeit sich wie eine unlösliche Elektrode verhält. Dies wird aber nur dann eintreten, wenn diese oxydierende Wirkung den aus dem Lösungswasser am Eisen entstehenden Wasserstoff rascher oxydiert, als das Eisen ihn aufzunehmen vermag. Das Auftreten des passiven Zustands wird daher von der Konzentration des Oxydationsmittels abhängen, wie es ja auch tatsächlich z. B. bei konzentrierter HNO_3 und den beschriebenen Versuchen mit Ozon und H_2O_2 der Fall ist. Auch Alkalilaugen werden in bestimmten Konzentrationen das Eisen passivieren können, da das OH-Ion mit dem H-Ion des Eisens das undissociierte H_2O-Molekül liefert. Ist das Eisen stark wasserstoffhaltig, und die Kalilauge sehr verdünnt, so wird das Eisen aktiv sein, da die OH-Gruppe das Wasserstoffion des Eisens nicht schnell genug zu oxydieren vermag. Wenn bei Steigerung der Konzentration das H-Ion schneller oxydiert wird, so hört seine katalytische Wirkung auf; das Eisen ist passiv. Dass bei diesen Vorgängen noch $Fe(OH)_2$-, bzw. $Fe(OH)_3$-Schichten, die eventuell durch den Luftsauerstoff durch Oxydation aus den $Fe(OH)_2$-Schichten entstehen, sich bilden, liegt auf der Hand. Sie spielen aber nach der hier vertretenen Auffassung nur eine sekundäre Rolle; das Primäre an dem Vorgang ist stets die Oxydation des Wasserstoffions.

Aus der Theorie folgt, dass der Zustand der passivierbaren Metalle stark von der Vorgeschichte, d. h. von dem Gehalt an Wasserstoff abhängen muss, wie es unter andern auch von Le Blanc gefunden worden ist.

Aus der Theorie ergibt sich weiter, dass alle Substanzen, welche sich mit Wasserstoff verbinden, aber sofort wieder in die Ionen zerfallen, nicht imstande sein dürften, das Eisen zu passivieren. Es ist ja bekannt, dass Halogene z. B. die Passivierung verhindern. Nach der hier vertretenen Auffassung kann man sich das folgende Bild von dem Vorgang machen. Das Wasserstoffion des Eisens geht in Lösung und reisst einige Eisenmoleküle mit sich. Es wird durch das Chlor sofort in HCl verwandelt, das sofort dissociiert; das positiv geladene H-Ion wird, bevor es sich mit Wassermolekülen vereinigt[1]), wieder begierig von Eisen aufgenommen und wirkt nun wieder als Katalysator beschleunigend usw. Auch diese Tatsache, welche allen Theorien bisher Schwierigkeiten bereitet hat, erklärt sich somit zwanglos.

Aus der Theorie folgt weiter, dass diejenigen Säuren (abgesehen von denen, die zu gleicher Zeit oxydieren, wie HNO_3), welche am leichtesten in die Ionen zerfallen, am stärksten aktivieren. Tatsächlich wirken HCl, HBr, HJ stark aktivierend, während CH_3COOH usw. eine mittlere Stellung einnehmen.

Man kann nun die Frage aufwerfen, warum vereinigt sich Eisen in Wasser, das doch stets eine grosse Menge von H-Ionen enthält, nicht sofort mit diesen Wasserstoffionen und wird dadurch aktiv? Da in wässeriger Lösung jedes Ion von einer Hülle von Wassermolekülen umgeben ist, so ist es geschützt, so dass es gar nicht oder höchst selten mit dem Eisen in Berührung kommt; nur wenn wir die Hülle zerstören, z. B. durch den elektrischen Strom, vermag sich die Eisenwasserstofflegierung zu bilden. Auch ist zu berücksichtigen, dass das OH-Ion des Wassers das in Eisen gelöste H-Ion, eventuell bevor es als Katalysator wirkt, wieder in den indissociierten Zustand übergeführt haben kann.

Bildet sich in salzsäurehaltiger Lösung durch Vereinigung eines aus dem Eisen austretenden H-Ions mit Chlor usw. Salzsäure, so wird diese unter dem Einfluss des Wassers sofort wieder in die Ionen zerfallen. Auch diese Ionen umgeben sich mit Wasserhüllen und vermögen dann ebenso wenig wie die H-Ionen des Wassers Eisen zu aktivieren; aber das eine oder andere Ion wird, bevor sich die Wasser-

[1]) In wässerigen Lösungen sind die Ionen mit Wassermolekülen verbunden (siehe etwas später).

hülle ausgebildet hat, mit dem Eisen in Berührung kommen, sich lösen und nun als Katalysator wirken können.

Aus der Theorie folgt weiter, dass gemäss der verschiedenen Aufnahmefähigkeit der Metalle für Wasserstoff die Passivierung leichter oder schwieriger zu bewerkstelligen ist. Sehr leicht zu passivieren ist Chrom. Der Wasserstoff dringt nur in geringer Menge in das Metall ein. Auch hat Chrom an sich ein edleres Potential als z. B. Eisen. Dies erhellt auch der Umstand, dass Halogenionen von allen passivierbaren Metallen auf Chrom den geringsten Einfluss ausüben, dass Jod sich frei an ihm ausscheiden kann, wenn es passiv ist. Die Tatsache, dass gerade bei Eisen die Passivität so ausgeprägt ist, rührt daher, dass dieses Metall ein aussergewöhnlich grosses Lösungsvermögen für Wasserstoffionen besitzt.

Man kann sich noch die Frage vorlegen: In welcher Weise wirkt das Wasserstoffion beschleunigend auf die Reaktion? Kurz möchte ich die Anschauung entwickeln, welche ich mir über den Mechanismus gebildet habe. Bekanntlich sieden alle luftfreien Flüssigkeiten sehr schwer; ihre Verdampfungsgeschwindigkeit ist klein. Erst nach Hinzufügung eines Stoffs, der ein grosses Bestreben hat, in den Dampfzustand überzugehen, also eines Katalysators, z. B. Luft, wird die Verdampfungsgeschwindigkeit gross. Wahrscheinlich dient jedes Luftmolekül als ein Kern, um welchen sich eine grosse Anzahl Flüssigkeitsmoleküle lagern. Durch die Versuche von J. J. Thomson und andern ist bewiesen, dass auch die Ionen in ähnlicher Weise Kondensationskerne bilden. Es ist daher möglich, dass die in Eisen gelösten H-Ionen Kondensationskerne sind, d. h. um jedes H-Ion legt sich eine grosse Anzahl von Eisenmolekülen. Bei der grossen Analogie zwischen dem Vorgang des Verdampfens und Lösens kann man sich nun vorstellen, dass ebenso wie die Luftmoleküle in siedendem Wasser ein grosses Bestreben haben, in den Dampfzustand überzugehen, ebenso die H-Ionen ein grosses Lösungsbestreben haben. Ebenso wie das Luftmolekül grosse Mengen von Wassermolekülen beim Verdampfen mitreisst, nimmt auch das H-Ion eine grosse Anzahl von Eisenmolekülen beim Übergang in den flüssigen Elektrolyten mit sich, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Versuche sind im Gange, um diese Vorstellung näher zu prüfen.

Resultate.

1. Der passive und aktive Zustand wird nicht beeinflusst durch die im gewöhnlichen Eisen und Nickel enthaltenen Verunreinigungen.
2. Weder Wasserstoffsuperoxyd, noch Ozon vermögen Eisen oder

Nickel zu passivieren, doch machen sie diese Metalle edler. Auch wirkt Wasserstoffsuperoxyd konservierend auf ein passives Potential.

3. Der Übergang des passiven Zustands in den aktiven erfolgt anders als die Abnahme des Potentials bei einer Sauerstoffpolarisation.

4. Durch Glühen in Luft, Stickstoff und im Vakuum werden Eisen und Nickel passiv, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. (Ausnahme sehr hohe Temperaturen, Weissglut.) Durch Glühen im Wasserstoff werden die Metalle aktiv. Bei sehr hoher Temperatur sinkt bei beiden Metallen in Wasserstoff das Potential wieder etwas.

5. Molekularer Wasserstoff verändert, nachdem er in Berührung mit Eisen und Nickel gestanden hat, nicht das Potential.

6. Ionisierter Wasserstoff macht Eisen und Nickel aktiv. Ionisierter Stickstoff passiviert Eisen und Nickel.

7. Beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand entweichen positive H-Ionen. Sättigt man Eisen mit H-Ionen, so nimmt die beim Glühen abgegebene Ladung stark zu.

8. Wenn man an irgend einer Stelle Wasserstoffionen mit Eisen in Berührung bringt, so vermag der Wasserstoff durch Diffusion auch andere Stellen zu aktivieren.

9. Es wird aus den Versuchen der Schluss gezogen, dass das reine Eisen und Nickel passiv sind und nur durch die Anwesenheit des Wasserstoffions, das als Katalysator wirkt, aktiv werden.

10. Auf Grund dieser Hypothese werden alle bei der Passivierung und Aktivierung auftretenden Erscheinungen einheitlich zusammenzufassen versucht.

Zum Schluss möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Anregung ich die Arbeit ausführte, und der mir fortdauernd seine tätige Hilfe angedeihen liess, herzlichst zu danken.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

Die innere Reibung kristallinisch-flüssiger Gemische von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol.

Von

Hans Pick.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie an der Königl. Technischen Hochschule zu Breslau.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 5. 11.)

Die Erscheinungen, die dazu führten, gewisse schmelzflüssige Stoffe als „flüssige Kristalle" zu bezeichnen, lagen ursprünglich sämtlich auf optischem Gebiete. Optische Anisotropien waren es ja, die den Weg zur Entdeckung dieser eigenartigen Klasse von Substanzen wiesen; die Trübung der Schmelzen innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen bot sich dem blossen Auge als eine sehr auffällige Erscheinung dar, über deren Wesen das Studium im Polarisationsmikroskop dann nähere Aufklärung brachte. Seitdem Schenck[1]) den Nachweis geführt hat, dass jene Schmelzen einheitlich und homogen sind, und es Vorländer gelungen ist, auch klar schmelzende Substanzen herzustellen, die sich im polarisierten Licht als anisotrop erweisen, ist es nicht mehr möglich, optische Anisotropie und flüssigen Aggregatzustand als miteinander unvereinbare Eigenschaften eines einheitlichen Stoffes hinzustellen. Wenn aber O. Lehmann und Schenck diese Schmelzen als „kristallinische Flüssigkeiten" bezeichnen, gehen sie über den rein optischen Befund noch einen Schritt hinaus. Sie stellen damit jene Flüssigkeiten in Parallele mit den festen Kristallen; letztere zeigen jedoch neben optischer Anisotropie stets noch vektorielle Eigenschaften auf andern Erscheinungsgebieten, z. B. bezüglich der Wachstumserscheinungen, der Lösungsfähigkeit (Ätzfiguren), namentlich aber auch in mechanischer Hinsicht (Spaltbarkeit, Härte usw.). Die Deutung der optisch-anisotropen Schmelzen als kristallinische Flüssigkeiten wird es also mit sich bringen, dass man bei ihnen auch Anisotropien auf andern Erscheinungsgebieten oder sonstige Analogien mit den festen Kristallen wird erwarten dürfen.

[1]) Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig 1905, S. 19ff.

Diese Vermutung hat sich bei den zähflüssigern optisch anisotropen Flüssigkeiten, den sogenannten fliessenden Kristallen, in der Tat leicht bestätigen lassen. Bei diesen Substanzen bilden sich nadelförmige Stäbchen aus, die den starren Kristallen weitgehend ähneln. Ferner konnte O. Lehmann[1]) für die fliessenden Kristalle des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters den Nachweis führen, dass ihre Oberflächenspannung an der Spitze einen andern Wert besitzt als an den Prismenflächen.

Die eigentlichen flüssigen Kristalle unterliegen jedoch ganz dem Einfluss der Oberflächenspannung, nehmen also, sich selbst überlassen, Kugelgestalt an. Der Nachweis der mechanischen Anisotropie musste somit hier auf anderm Wege geführt werden. In dieser Hinsicht ist es von prinzipieller Bedeutung, dass Bose[2]) an kristallinischen Flüssigkeiten gewisse hydrodynamische Anomalien beobachtet hat, zu deren Erklärung[3]) er die Annahme einer anisotropen Struktur der einzelnen Flüssigkeitsmoleküle (oder grösserer Aggregate von ihnen, der sogenannten Molekularschwärme) mit Erfolg heranziehen konnte.

Es wäre erwünscht, die Zahl der experimentellen Befunde, die auf eine mechanische Anisotropie der kristallinisch-flüssigen Gebilde hindeuten, zu vermehren. Zu diesem Zweck wird man nach Analogien im mechanischen Verhalten flüssiger und fester Kristalle suchen müssen. Es liegt auf der Hand, dass diese Aufgabe grosse Schwierigkeiten bieten muss; sind doch feste und flüssige Körper in mechanischer Beziehung so weitgehend voneinander verschieden, dass man die Mechanik der starren Systeme von derjenigen der Flüssigkeiten stets abgetrennt hat. Immerhin kann man das erwähnte Problem nicht als aussichtslos bezeichnen. Die neuere Auffassung der festen amorphen Stoffe, z. B. der Gläser, als unterkühlte Flüssigkeiten von hoher innerer Reibung hat sich aufs beste bewährt; es hat sich ergeben, dass solche starre Gebilde von den homogenen Flüssigkeiten nicht im Wesen, sondern nur graduell verschieden sind, und dass man bei allmählicher Temperatursteigerung Übergangsstufen beliebiger Kohäsion und Zähigkeit realisieren kann. Somit ist es nicht unwahrscheinlich, dass ein ähnlicher Zusammenhang auch zwischen festen und flüssigen Kristallstoffen existiert. In der Tat finden sich auch hier, wie Schenck[4]) betont hat, deutliche Übergänge. Während die sogenannten fliessenden Kristalle, z. B. das ölsaure Ammo-

[1]) Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen, Leipzig 1904.

[2]) Physik. Zeitschrift **10**, 32 (1909).

[3]) Physik. Zeitschrift **9**, 708 (1909).

[4]) Loc. cit. S. 152.

nium oder der Azoxybenzoesäureäthylester, wie schon erwähnt wurde, äusserlich durch nadelförmige Gestalt noch an feste Kristallgebilde erinnern, macht sich bei Stoffen geringerer Zähigkeit, den kristallinischen, Tropfen bildenden Flüssigkeiten, die deformierende Wirkung der Oberflächenspannung gegenüber den molekularen Richtungskräften bereits stärker geltend. Schenck hat mit Schoenbeck[1]) gezeigt, dass manche anisotrope Schmelzen sich mit Zusätzen stark unterkühlen lassen; man kann sie so in tiefern Temperaturgebieten beobachten und begegnet dann ähnlichen Übergängen von der Flüssigkeit zum festen Stoff.

Wenn sich aber feste und flüssige Kristalle nur durch die Grösse ihrer innern Reibung unterscheiden, so werden Änderungen des Reibungskoeffizienten bei ihnen den gleichen Gesetzen unterworfen sein. Der direkten experimentellen Prüfung dieser Folgerung steht die Unmöglichkeit entgegen, Reibungskoeffizienten fester Stoffe nach den für Flüssigkeiten üblichen Methoden zu bestimmen. Bekanntlich ist es aber sehr wohl möglich, festen kristallinischen Stoffen durch Zug und Druck jede beliebige bleibende Deformation zu erteilen, d. h. sie zum Fliessen zu bringen. Erst unlängst haben Faust und Tammann[2]) ausdrücklich betont, dass „sich anisotrope Stoffe von isotropen nicht durch ihre Fähigkeit zu fliessen, sondern durch die Art und Weise des Fliessens unterscheiden". Dieses Fliessen der festen Stoffe tritt bei einem ganz bestimmten Druck ein, dem sogenannten Fliessdrucke oder, nach Faust und Tammann, der obern Elastizitätsgrenze. Es ist naheliegend, die Zähigkeit flüssiger und den Fliessdruck fester Kristalle in Parallele zu setzen. Beide geben ja ein Mass der Kräfte, die sich einer gegenseitigen Verschiebung benachbarter Schichten entgegensetzen.

Unterwirft man ein Stück eines Metalls einer einseitigen Belastung, die gleich seinem Fliessdruck ist, so ist es nicht mehr möglich, die pro Flächeneinheit wirkende Kraft dauernd zu erhöhen. Auf jede Mehrbelastung reagiert der Körper mit einer Deformation, durch die Konstanthaltung des Drucks bewirkt wird. Hieraus geht hervor, dass manche der gebräuchlichen Härtebestimmungsmethoden im wesentlichen nichts anderes als Methoden zur mehr oder weniger angenäherten Bestimmung des Fliessdrucks sind[3]). So bestimmt man nach Brinell den Eindruck,

---

[1]) Dissertation. Marburg 1900.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 108 (1910).

[3]) Auf den engen Zusammenhang zwischen Fliessdruck und Härte haben unter andern auch bereits Kurnakow und Shemtschushny [Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 1 (1908); Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1148 (1907)] hingewiesen. Diese

den eine gehärtete Stahlkugel unter hohem Druck auf das zu untersuchende Metall ausübt, und benutzt den Druck, d. h. die Belastung pro Flächeneinheit, die bei der Deformation geherrscht hat, als Mass der Härte. Es soll an dieser Stelle nicht näher auf einen Vergleich der verschiedenen Methoden zur Härtebestimmung eingegangen werden. Es ist bereits oft in kritischen Besprechungen darauf hingewiesen worden, dass diese Methoden durchaus nicht sämtlich zur Kenntnis einer und derselben Materialeigenschaft führen[1]. Infolgedessen zeigen die quantitativen Ergebnisse der Härtebestimmungen nach verschiedenen Methoden sehr grosse Abweichungen, woran allerdings nicht zum wenigsten auch eine gewisse Willkür in der Wahl der Einheiten oder Vergleichsobjekte die Schuld trägt. Trotz dieser grossen Verschiedenheiten in quantitativer Hinsicht hat sich aber doch im grossen und ganzen bei Härtebestimmungen nach verschiedenen Methoden eine Symbasie der Resultate herausgestellt. Das deutet darauf hin, dass die bei jenen Messungen zur Wirkung gelangenden Stoffeigenschaften in einem gewissen Zusammenhange stehen.

Nach alledem erscheint es möglich, wenn auch keineswegs sicher, dass für die Zähigkeit flüssiger Kristalle einerseits, Härte und Fliessdruck fester, kristallinischer Stoffe andrerseits Analogien aufzufinden sind.

Eine experimentelle Prüfung dieser Vermutung war auf folgendem Wege zu erhoffen: Es ist bekannt, dass die Härte[2] eines reinen Metalls eine sehr bedeutende Steigerung erfährt, wenn ein zweiter Stoff eine feste Lösung mit ihm eingeht. Um nur die bekanntesten Erfahrungen aufzuführen, sei an die Härtung des Kupfers durch isomorphe Aufnahme des Zinns, an die gewaltige Härtesteigerung des Eisens durch Aufnahme von Eisencarbid (Martensitbildung) erinnert. Bilden die beiden Komponenten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so findet man

Autoren konnten in der Tat zeigen, dass zwischen den Fliessdrucken und den Härtezahlen nach Brinell für die Metalle *Na*, *In*, *Tl*, *Pb*, *Sn*, *Bi*, *Cd*, *Zn* ein vollständiger Parallelismus besteht. Sie fanden ferner an binären Mischkristallreihen (z. B. *p*-Dichlorbenzol + *p*-Dibrombenzol, Silberchlorid + Silberbromid, *Pb* + *Tl*, *Pb* + *In* u. a.) eine Steigerung des Fliessdrucks durch Mischkristallbildung; die Fliessdruckkurve zeigt ganz ähnlich ein Maximum, wie dies für die Härtekurve schon längst bekannt ist. Vgl. auch Nagornow, Shemtschushny und Kurnakow, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **42** 1168 (1910); Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 241 (1911).

[1]) Vgl. z. B. V. Pöschl, Die Härte der festen Körper. Dresden 1909.

[2]) Über die analogen Verhältnisse beim Fliessdruck vgl. Fussnote 3 S. 579; ähnlich hat Geibel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 38 (1910) im *Au*—*Pd*-System (lückenlose Reihe von Mischkristallen) ein Maximum der Zugfestigkeit gefunden.

eine Mischung mit einem Maximum der Härte. Es ergibt sich nun die Frage: Zeigen Gemische kristallinisch-flüssiger Stoffe ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Viskosität? Erfährt die Zähigkeit einer einheitlich kristallinisch-flüssigen Phase durch Auflösung eines ebenfalls kristallinisch-flüssigen Stoffs eine Steigerung?

Dass kristallinisch-flüssige Stoffe isomorphe Mischungen bilden können, für die die gleichen Umwandlungsgesetze gelten wie für feste Mischkristalle, ist zuerst von Schenck[1]) und Eichwald[2]) festgestellt worden. Ada Prins[3]) hat für einige solcher binärer Systeme das vollständige Zustandsdiagramm festgelegt. Für unsere Versuche erscheint unter den sechs von Ada Prins behandelten Paaren die aus *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol aufgebaute Mischungsreihe besonders geeignet. Wie ein Blick auf das Diagramm dieses Systems lehrt, kann man bei Temperaturen, die nur wenig unter dem Klärungspunkte des reinen Azoxyanisols (135·5° nach Prins; 134° nach Gattermann und nach meinen eigenen Messungen) liegen, kristallinisch-flüssige Gemische von 0 bis fast 100% Azoxyphenetol in stabilem Zustande realisieren. Erst dicht an der Phenetolseite schneidet die 134°-Gerade die Schmelzkurve des Azoxyphenetols. Letzterer Stoff schmilzt bei 137°, neigt aber nicht unerheblich zur Unterkühlung. Wir wählten daher die Temperatur von 136° für unsere Versuche. Bei dieser Temperatur gelang es noch, die innere Reibung des reinen, etwas unterkühlten, kristallinisch-flüssigen Azoxyphenetols zu messen. Reines Azoxyanisol wird bereits bei 134° klar, doch genügt schon Beimengung weniger Prozente der Phenetolverbindung, um den Klärungspunkt über 136° zu verlegen. Man kann daher mit Hilfe einer sehr kleinen Extrapolation den (fiktiven) Reibungswert für kristallinisch-flüssiges Azoxyanisol bei 136° erhalten. Auf diese Weise gelang es, die Reibungskurve bei 136° für alle Gemische des Systems festzulegen.

Versuche.

Das Versuchsmaterial. *p*-Azoxyphenetol wurde durch Reduktion von *p*-Nitrophenetol mit alkoholischem Natriumhydroxyd hergestellt[4]). 50 g *p*-Nitrophenetol wurden mit einer Lösung von 50 g Ätznatron in 500 g Alkohol 1—1½ Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 350 (1898).
[2]) Diss. Marburg 1904.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 689 (1909).
[4]) Gattermann und Ritschke, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1738 (1890).

Lösung unter stetem Rühren in überschüssiges Wasser gegossen, der Niederschlag absitzen gelassen, im Büchnerschen Trichter abgesaugt und erst mit Wasser, dann mit etwas Alkohol (zur Lösung nicht umgewandelten Nitrophenetols) gewaschen. Ein Teil des Rohprodukts wurde dann in heissem Alkohol gelöst, im Heisswassertrichter von festen Verunreinigungen abfiltriert und auskristallisiert. Aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation wurde dann, um allzu grossen Verlusten vorzubeugen, das ganze übrige Rohprodukt in kleinen Portionen in gleicher Weise umkristallisiert. Die Mutterlauge enthält zum Schlusse ziemlich erhebliche Mengen Nitroverbindung und kann bei einer neuen Reduktion mitbenutzt werden.

Das Produkt der ersten Kristallisation wurde zur Entfernung von Azoverbindungen mit heissem Eisessig-Salzsäuregemisch (3 : 1) behandelt, nach dem Abkühlen abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Dann wurde abermals mit einer kleinen Menge Alkohol sukzessive gelöst, filtriert und umkristallisiert. Das Produkt dieser zweiten Kristallisation wurde in heissem Alkohol gelöst und mit etwas frisch ausgeglühter Blutkohle zur Entfernung rot gefärbter Zersetzungsprodukte gewaschen, filtriert und langsam zur Kristallisation gebracht. Bei längerm Stehen scheiden sich prachtvolle, lange, gelbe Nadeln ab. Sie wurden von der Mutterlauge zwischen Filtrierpapier sorgfältig abgetrennt und an der Luft getrocknet. Das so gewonnene Produkt enthält, wie sich bei den Reibungsversuchen herausstellte, noch feine Kohleteilchen. Um sie zu entfernen, wurde die Substanz vorsichtig im Wasserstoffstrom geschmolzen und rasch durch einen Filtrierpapierpfropf in eine Glasröhre aufgesaugt. Schmelzpunkt (korr.) 137·0°, Klärungspunkt (korr.) 167·9°.

p-Azoxyanisol. Es gelangte ein im Aachener Institut für Physikalische Chemie hergestelltes, äusserst reines Präparat zur Anwendung.

Versuchsanordnung: Für die Viskositätsmessungen benutzte ich ein Reibungsgefäss nach Ostwald in der von Bose und Conrat[1]) modifizierten Form. In ihm konnten die äusserst sauerstoffempfindlichen Stoffe im Wasserstoffstrom geschmolzen und untersucht werden. Der Gasstrom wurde nur während der eigentlichen Messung vorübergehend abgestellt, um Druckdifferenzen über den Flüssigkeitsniveaus in den beiden Viskosimeterschenkeln auszuschliessen. Die Reibungskapillare wurde vor jeder Beschickung des Gefässes in gewohnter Weise mit heisser Chromsäurelösung gereinigt und nach längerm Durchsaugen von

[1]) Physik. Zeitschr. **9**, 169 (1908).

destilliertem Wssser mit einem heissen Luftstrom getrocknet. Die für die Versuche benutzte Substanzmenge betrug stets 2·5 g.

Die Eichung des Gefässes wurde mit Benzol bei 20° ausgeführt. Die spezifische Zähigkeit η_0 ($H_2O = 100$) des Benzols ist bei dieser Temperatur 36·1[1]), die Dichte[2]) $d_{20}^4 = 0·8799$. Die Ausflusszeit t_0 des Benzols wurde im Mittel zu 102·6 Sekunden gefunden. Die spezifische Zähigkeit eines zu untersuchenden Gemisches berechnet sich dann nach der bekannten Formel:

$$\eta = \frac{\eta_0 \,.\, t \,.\, d}{t_0 \,.\, d_0} = \frac{36·1}{102·6 \,.\, 0·8799}\, t \,.\, d = 0·400\, t \,.\, d,$$

wo t und d die beobachtete Ausflusszeit und Dichte des Gemisches bedeuten.

Als Thermostat diente ein etwa 2 Liter fassendes Becherglas, das mit Paraffinum liquidum gefüllt war. Die Heizung erfolgte elektrisch. Der Heizapparat bestand aus dünnem Eisendraht, der ähnlich wie der Draht einer Tantallampe gewickelt wurde; als Haltegerüst dienten einfach zwei Glasringe, die an einem Glasstab etwa 15 cm entfernt voneinander angeschmolzen waren. Der Heizstrom passierte einen Feinregulierwiderstand. Nachdem sich die gewünschte Temperatur erst einmal ungefähr eingestellt hatte, gelang es bei einiger Aufmerksamkeit leicht, die Temperatur durch Verstellen des Widerstands innerhalb 0·1° konstant zu halten. Zur Temperaturmessung diente ein vollkommen in das Bad eintauchendes, geeichtes Kahlbaumsches Thermometer. Intensive Rührung der Badflüssigkeit durch einen Wittschen Rührer sorgte für räumliche Temperaturkonstanz.

Für sämtliche Schmelzen, die zur Untersuchung gelangten, wurde auch die Dichte bei 136° bestimmt. Da es sehr schwer gewesen wäre, ein Pyknometer bei der hohen Versuchstemperatur bis zu einer bestimmten Marke zu füllen, wurde für die Dichtemessungen ein kleines, bei der Versuchstemperatur mit Hg ausgewogenes, U-förmiges Dilatometer benutzt. Beide Schenkel desselben hatten im obern, engen Teile die gleiche Teilung. Sein Inhalt betrug bis zur untersten Marke 1·1554 ccm, bis zur obersten 1·1925 ccm. Dazwischen lagen 50 Teilstriche, so dass von Teilstrich zu Teilstrich die Differenz 0·000742 ccm betrug; bei der Ablesung konnten noch Zehntel dieses Betrags geschätzt werden. Während der Ablesung tauchte das Dilatometer bis zur obersten

---

[1]) $\eta_0 = 36·5$, Přibram und Handl, Wien. Akad. Ber. [2] **78**, 113 (1878); $\eta_0 = 35·7$, Wijkander, Wied. Beibl. **3**, 8 (1879).

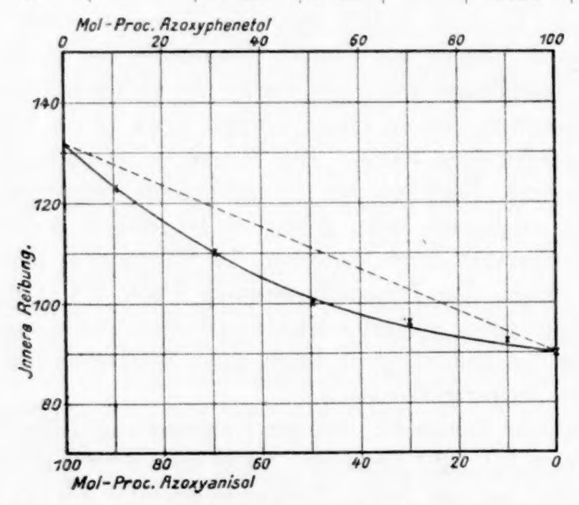
[2]) Janovsky, Monatshefte **1**, 311 (1880).

Marke ins Paraffinbad, dann wurde es herausgehoben, von anhaftendem Paraffin sorgfältig mit Toluol befreit, getrocknet und gewogen.

Resultate.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Messungen.

Zusammensetzung des Gemisches				Dichte d^t_{136}		Ausflusszeit t in Sek.	Spezifische Reibung η	
Mol-% Anis.	Mol-% Phenet.	Eingewogen g Anis.	g Phenet.	gef.	ber.		gef.	ber.
100	0	2·50	0	1·147 [1]	—	—	132	—
89·8	10·2	2·22	0·278	1·143	1·142	268·2	123	128
69·8	30·2	1·69	0·811	1·132	1·132	243·5	110	118
49·8	50·2	1·180	1·320	1·121	1·122	222·5	100	110
29·8	70·7	0·692	1·81	1·112	1·113	216·5	96·5	101·5
9·9	90·1	0·225	2·28	1·104	1·104	209·5	92·5	94
0	100	0	2·50	1·100	—	204 1	90	—



Die Änderung der innern Reibung mit der Zusammensetzung der Gemische wird durch das beigegebene Schaubild veranschaulicht. Der Reibungswert für das reine Azoxyanisol ist durch Extrapolation der Kurve gefunden. Da die Schmelze des reinen Azoxyanisols bei 136° bereits klar ist, hat er nur hypothetischen Sinn. Man kann ihn auch nicht durch Extrapolation der Reibungstemperaturkurve des Azoxyanisols über den Klärungspunkt hinaus erhalten, da unmittelbar unter dem Klärungspunkte, wie Hempelmann[2]) gezeigt hat, ein Minimum und dann ein Anstieg der innern Reibung mit steigender Temperatur

[1]) Extrapoliert nach Messungen von Eichwald.
[2]) Jahrb. für Rad. und Elektron **6**, 512 (1910).

zu beobachten ist. Auch die Gemische von *p*-Azoxyanisol und -phenetol zeigen unterhalb des Klärungsintervalls dieses eigentümliche Verhalten. Da aber die Klärungsintervalle der von uns untersuchten Mischungen mit einer einzigen Ausnahme erheblich über 136° liegen, ist der Verlauf der von uns gefundenen Kurve durch jene Erscheinung nicht berührt und kann somit auch durch Extrapolation für das reine Azoxyanisol nur einen Reibungswert liefern, der dem anomalen Verhalten nahe am Klärungspunkte keine Rechnung trägt. Eichwald fand dicht unter dem Klärungspunkte bei 135·2° für Azoxyanisol $\eta = 166$, bei 134° aber bereits nur 134; wir extrapolieren aus unsern Messungen 132.

Das Gemisch mit 89·8 Mol-% Azoxyanisol klärte sich zwischen 138 und 139°. Bei der Versuchstemperatur befand es sich also schon sehr nahe am Punkte der beginnenden Klärung. Es war daher zu vermuten, dass seine innere Reibung hier bereits wieder mit wachsender Temperatur ansteige. Dies wurde in der Tat bestätigt. Die Ausflusszeiten betrugen:

bei 134°	4′ 23·3″
„ 135°	4′ 24·9″
„ 136°	4′ 28·2″
„ 137°	4′ 37·0″

Bei 134—135° liegt offenbar das Minimum. Bis 136° ist der Anstieg von η noch sehr gering, wird aber dann sofort rascher. Dies stimmt ganz mit dem Befunde Hempelmanns am reinen Azoxyanisol überein.

Die in obiger Tabelle unter d (berechnet) und η (berechnet) angeführten Zahlen sind aus den d- und η-Werten der reinen Komponenten nach der Mischungsregel berechnet. Wie man sieht, zeigen die Dichten der Gemische ein durchaus additives Verhalten.

Dagegen weicht η deutlich vom Mischungsgesetze ab. Es ist in allen Fällen kleiner als man bei additivem Verhalten zu erwarten hätte. Unser Schaubild zeigt dies deutlich; die Reibungswerte liegen unterhalb der gestrichelten Geraden, die die Werte der reinen Komponenten verbindet.

Die Vermutung, dass ein Maximum der Viskosität auftreten würde, hat sich also nicht bestätigt.

Da bisher nur ein Beispiel zur Prüfung der oben entwickelten Anschauungen vorliegt, erscheint es noch nicht angebracht, diese als durch das Experiment widerlegt zu betrachten. Denn es ist einmal sehr wohl möglich, dass die Härte fester und die Zähigkeit flüssiger Kristallstoffe in einem innern Zusammenhange stehen, ohne dass dieser gerade

bei dem noch verhältnismässig wenig aufgeklärten Phänomen der Härtesteigerung bei Mischkristallbildung zum Ausdruck kommt. Dann aber ist das Beispiel der *p*-Azoxyanisol- und -phenetolmischungen vielleicht nicht gerade günstig gewählt. Die Härte ist nämlich, wie Benedicks[1]) gezeigt hat, deutlich eine Funktion der Atom- (bzw. Molekül-) konzentration; je grösser diese für einen Stoff ist, um so härter ist er; durch isomorphe Auflösung eines zweiten Stoffs wird die Atomkonzentration gesteigert und damit auch die Härte. Wie wir aber sehen, zeigen die Gemische von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol hinsichtlich der Dichte durchaus additives Verhalten. Die Molekülkonzentration wird also hier bei der Mischkristallbildung nicht gesteigert, und somit fehlt im Sinne der Theorie von Benedicks der Anlass für eine Erhöhung der Härte, bzw. der innern Reibung. Es spricht dann nichts mehr dagegen, dass sich die Reibungskurve ganz so darstellt wie bei Mischungen zweier gewöhnlicher Flüssigkeiten. Solche Reibungskurven scheinen, soweit man das nach dem vorhandenen Material beurteilen kann, wenn die beiden Komponenten keine Verbindung bilden, im allgemeinen schwach konkav nach oben zu verlaufen[2]), also ebenso, wie die Kurve in der obigen Figur.

Zur Entscheidung der hier behandelten Frage werden noch weitere Versuche erforderlich sein.

Zusammenfassung.

1. Es ist wahrscheinlich, dass zwischen Härte fester und innerer Reibung flüssiger Kristallstoffe ein Zusammenhang besteht.

2. Die Dichte von *p*-Azoxyanisol und -phenetolgemischen bei 136° folgt der Mischungsregel.

3. Die innere Reibung der Gemische ist kleiner als nach der Mischungsregel zu erwarten ist; die Reibungskurve verläuft schwach konkav nach oben.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Schenck an dieser Stelle für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und seine liebenswürdige Unterstützung bei der experimentellen Ausführung meinen besten Dank auszusprechen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 529 (1901).

[2]) Vgl. z. B. die Messungen von Dunstan, Proc. Chem. Soc. **22**, 89 (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 370 (1906); Kremann und R. Ehrlich, Monatsh. für Chemie **28**, 831 (1907); O. Scheuer, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 513 (1910).

Eine Methode zur Ermittlung der Einheitlichkeit, resp. der Phasenzahl einer Substanz. Anwendung auf Silberquecksilberjodid.

Von

Henrik Wegelius.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 11.)

Das Silberquecksilberjodid wurde von Ed. Meusel[1]) entdeckt, der auch die Farbenumwandlung desselben von Gelb in Rot beim Erwärmen beobachtete. Doch spricht er sich dafür aus, dass das Salz keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge sei. Was in der Zeit von diesem Doppelsalze berichtet worden ist, bietet wenig Interesse, bis auf die eingehende Untersuchung von Bellati und Romanese[2]).

Diese Autoren beobachteten hauptsächlich die thermischen und Volumerscheinungen, die die Farbenumwandlung begleiten. Als Hauptergebnis ihrer Studien kann die Allmählichkeit des Überganges der gelben Form in die rote und umgekehrt, d. h. das Fehlen der Kennzeichen des scharf definierten Umwandlungspunktes verzeichnet werden. Auffallend sind die thermischen Nachwirkungen beim Erwärmen und Abkühlen, welche namentlich bei der graphischen Darstellung der Volumänderungen in einem den bekannten Hysteresisschleifen des Eisens sehr ähnlichen Bilde, wie Ostwald[3]) hervorgehoben hat, zum Vorschein kommen. Bei der Verfolgung der Farbenänderungen zeigen sich ähnliche „Verzögerungen".

Später hat A. E. Baur[4]) einen Versuch gemacht, diese Umwandlung elektrometrisch zu studieren, was jedoch wegen der bei Temperaturen über dem Umwandlungspunkt (etwa 50°) zu schnell einsetzenden reduzierenden Wirkung des Quecksilbers der Elektrode nicht gelungen ist. Indessen stellt er in Frage, ob die rote Farbe bei höherer Temperatur überhaupt dem Doppelsalze zuzuschreiben sei, ob sie nicht viel-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 123 (1870).

[2]) Atti del Istituto Venete [5] **6**, 1051 (1880). — Nuovo Cimento [3] **8**, 215 (1880) — W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, S. 407.

[3]) Loc. cit. S. 410.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 181 (1894).

mehr als ein Zeichen des Zerfalls in die Komponenten anzusehen wäre. Nach dieser Auffassung würde bei höherer Temperatur einfach die rote Farbe des HgJ_2 vorherrschen. Als Stütze dieser Annahme führt Baur an, dass man dem Doppelsalz mittels Alkohol, in dem HgJ_2 etwas löslich ist, allmählich alles HgJ_2 entziehen kann, und dass die Farbenänderung des Doppelsalzes unter Alkohol sich in prägnanter Weise nur dann vollzieht, wenn der Alkohol vorher mit HgJ_2 gesättigt wurde.

Gegen diese Ausführungen äusserte sich Ostwald[1]) mit der Bemerkung, dass diese Erklärungsweise bei dem Cu_2HgJ_4, welches einen Farbenwechsel von Rot in Schwarzbraun bei Erwärmung über 70° zeigt, sich doch nicht anwenden lässt, weil das Kuprojodid fast weiss ist.

Das Verhalten des Ag_2HgJ_4 gegen Alkohol scheint mir auch nichts anderes zu beweisen, als dass die Löslichkeit des HgJ_2 in Alkohol grösser und diejenige des AgJ kleiner sind als die entsprechenden Wurzeln des zweckmässig formulierten Löslichkeitsproduktes des Ag_2HgJ_4, wonach es durchaus verständlich ist, dass die Sättigungskonzentration des HgJ_2 die Löslichkeit des Ag_2HgJ_4 genügend herabdrückt, um Abscheidung von festem AgJ zu verhindern.

Da die Baursche Annahme trotzdem Anhänger gewonnen hat[2]), und die prinzipielle Lösung hierhergehöriger Fragen einiges Interesse zu bieten scheint, stellte ich mir die Aufgabe, auf rein phasentheoretischem Wege zu entscheiden, wie viele Phasen die feste Substanz, die als Ag_2HgJ_4 bezeichnet worden ist, bei einer Temperatur über 50° enthält.

Als theoretischer Ausgangspunkt diente mir die Überlegung, dass man in einem System, dessen Komponentenzahl bekannt ist, nach experimenteller Bestimmung der Zahl der Freiheiten durch Abziehen dieser Zahl und der Zahl der nicht-festen Phasen von der um 2 vermehrten Zahl der Komponenten die Zahl der festen Phasen erhält.

Ich habe nun eine Art „Löslichkeits"-Messungen an KJ—HgJ_2-Lösungen, die bei 60·3° mit Ag_2HgJ_4 gesättigt waren, in der Weise gemacht, dass festes Ag_2HgJ_4, dem mehr oder weniger festes HgJ_2 zugemischt wurde, mit wässerigen KJ-Lösungen längere Zeit im Thermostaten geschüttelt wurde. Meine Anordnungen gestatteten nachheriges Filtrieren im Thermostaten selbst.

Der Quecksilbergehalt der Lösungen wurde nach der Methode von Wegelius und Kilpi[3]), der Jodgehalt durch Fällen des Jods als Silber-

[1]) Loc. cit. S. 414.
[2]) Siehe Abegg, Handbuch der anorg. Chemie II, 2, S. 647.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 413 (1909).

jodid nach vorheriger Ausfällung des Quecksilbers und Silbers mittels arseniger Säure nach der Methode von M. Kohn[1]) bestimmt. Die Anwesenheit des Silberjodids übt keinen nachteiligen Einfluss auf die Genauigkeit der Methode, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe.

Die Ergebnisse für sechs Lösungen sind in der folgenden Tabelle in Grammäquivalente pro 1000 g Lösung angegeben. Als Zahl für K ist die Differenz der Jod- und Quecksilberäquivalente genommen. Unter K ist dann auch der kleine und aus naheliegenden Gründen der Quecksilberkonzentration antibate Silbergehalt der Lösung einbegriffen.

Immer wurde so wenig festes HgJ_2 im Verhältnis zur Menge des Lösungsmittels dem Ag_2HgJ_4 beigemischt, dass die Sättigungsgrenze in bezug auf reines HgJ_2 durch diesen Zusatz bei weitem nicht erreicht werden konnte.

Temperatur: 60·3 ± 0·1°.

	J	$^1/_2\,Hg$	K
I.	1·709	0·861	0·848
II.	1·677	0·926	0·751
III.	1·625	0·622	1·003
IV.	1·419	0·684	0·737
V.	1·413	0·658	0·755
VI.	1·409	0·563	0·846

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass gar kein Zusammenhang besteht zwischen der Quecksilberjodid- und der Kaliumjodidkonzentration, was doch der Fall sein müsste, wenn HgJ_2 im Bodenkörper enthalten wäre.

Strenger ist folgende Überlegung. Das System hat vier Komponenten: AgJ, HgJ_2, KJ und H_2O. Mit der Festlegung der Temperatur

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 109 (1908).

ist von einer Freiheit Gebrauch gemacht. Die ohne weiteres verständliche graphische Erläuterung zu der Tabelle (vgl. Figur) zeigt mit grösstmöglicher Deutlichkeit, dass keine Funktionsbeziehungen zwischen dem Quecksilberjodid- und Kaliumjodidgehalte der Lösungen existieren. In bezug auf die Zusammensetzung der Lösung hat das System also zwei Freiheiten. Die Zahl der nicht festen Phasen, Lösung und Dampf, ist 2. Es bleibt für die Anzahl der festen Phasen somit nur 1. Hiermit ist die Einheitlichkeit des Doppelsalzes Ag_2HgJ_4 bei Temperaturen über 50° erwiesen. Die Frage, ob man es bei dem Übergange des gelben Silberquecksilberjodids in das rote mit einer wahren dimorphen Umwandlung, d. h. mit einem Zweiphasengleichgewichte, zu tun hat, oder ob die Erscheinung nicht besser als thermotrope[1]) zu bezeichnen sei, ist durch diese Versuche nicht entschieden und mag bei dieser Gelegenheit dahingestellt bleiben.

Die hier entwickelte Methode, die sich direkt auf die Phasenregel stützt, hat allgemeine Gültigkeit und könnte wohl manchmal mit Vorteil herangezogen werden, wo es sich um die Einheitlichkeit, resp. die Feststellung der Phasenzahl einer gegebenen Substanz handelt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, wie man mit Hilfe der Phasenregel, durch experimentelle Ermittlung des Freiheitsgrads eines Systems, die Phasenzahl, resp. die Einheitlichkeit einer dem System angehörenden Substanz feststellen kann.

2. Nach dieser Methode wurde erwiesen, dass das Doppelsalz Ag_2HgJ_4 noch bei Temperaturen über 50°, entgegen gegenteiligen Behauptungen, einheitlich ist.

3. Es wurde gefunden, dass eine von M. Kohn ausgearbeitete Methode der Halogenbestimmung in quecksilberhaltigen Lösungen durch Anwesenheit von Silber nicht beinträchtigt wird.

[1]) Siehe Senier u. Shepheard, Journ. Chem. Soc. **95**, 1943ff. (1909).

Helsingfors, Mai 1911.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, Eisen und Nickel.

Von

Adolf Sieverts.

(Mitteilung aus dem Institut von Prof. E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 11.)

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit von Wasserstoff in den festen Metallen Kupfer, Nickel und Eisen habe ich vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit P. Beckmann ausgeführt[1]. Später haben Sieverts und Hagenacker[2] die Beobachtungen am Nickel bestätigt und die Beziehungen zwischen Wasserstoffdruck und Löslichkeit festgestellt. Die am festen Kupfer und Eisen gewonnenen Ergebnisse bedurften einer Nachprüfung, weil die früher gemessenen Absorptionswerte sehr niedrig lagen (beim Kupfer im Höchstfall 0·5 ccm, beim Eisen 1·5 ccm H_2), so dass Messungsfehler von $^1/_{10}$ ccm das Resultat schon erheblich beeinflussten. Um genauere Zahlen zu erhalten, mussten wesentlich grössere Metallmengen verwendet werden. Dadurch wurde es zugleich möglich, auch am festen Kupfer und Eisen die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Gasdruck zu bestimmen.

Da das Nickel von den drei Metallen für Wasserstoff das grösste Aufnahmevermögen hat, so schien es besonders geeignet, um an ihm den Einfluss der Metalloberfläche auf die Absorption zu studieren. Die ältern Beobachtungen mit Nickelpulver sind deshalb durch neue Versuche mit Nickeldrähten ergänzt.

Über die Löslichkeit des Wasserstoffs in den flüssigen Metallen ist schon in einer vorläufigen Mitteilung berichtet[3], aber nur für das Kupfer[4] sind bisher die ausführlichen Belege veröffentlicht worden.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129 (1907).
[2] Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 338 (1909).
[3] Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 893 (1910).
[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 277 (1910).

Für das flüssige Eisen und Nickel sollen sie in den folgenden Abschnitten gegeben werden.

Die Untersuchungsmethode.

Die Untersuchungsmethode war fast die gleiche wie früher[1]). Die Metalle befanden sich in einem Quarzkolben. In die Mündung des Kolbenhalses war eine Glaskapillare eingeschliffen. Kolbenhals und Kapillare wurden durch zwei Messingfedern fest zusammengehalten. Während des Heizens wurde die Schliffstelle durch eine von Leitungswasser durchflossene Bleirohrwicklung gekühlt. Oberhalb des Schliffs verzweigte sich die Kapillare zur Messbürette und zur Luftpumpe. Beide Zweige konnten durch schiefgebohrte Hähne beliebig geschlossen oder geöffnet werden. Die in $^1/_{10}$ ccm geteilte Messbürette hatte ein Niveaurohr mit Millimeterteilung und ein bewegliches Niveaugefäss. An der Töplerschen Pumpe war eine Einrichtung zum Auffangen und Messen der abgepumpten Gase angebracht. Der untere kolbenartig erweiterte Teil des Quarzgefässes war mit dem zu untersuchenden Metall, der Hals durch einen Quarzstab möglichst vollständig ausgefüllt, und der kleine Platindrahtwiderstandsofen von unten so über den Kolben geschoben, dass die untersten Anteile des Metalls $1^1/_2$ cm über dem Boden des Heizrohrs lagen. Auf der so benutzten 3 bis $3^1/_2$ cm langen Strecke des Ofens betrug bei gutem Wärmeschutz nach aussen das Temperaturgefälle nur wenige Grad. Um den Wärmeausgleich noch zu verbessern, war der Kolben zum grössten Teil mit Platinblech umkleidet. Die Lötstelle des in gewöhnlicher Weise geeichten Thermoelements lag frei unmittelbar neben der Mitte des Quarzkolbens; die gegeneinander durch eine Tonkapillare isolierten Drähte waren sorgfältig am Kolbenhals befestigt, so dass eine Verschiebung während des Versuchs ausgeschlossen war.

Die zu Anfang in die Messbürette eingenommene Gasmenge ist in den folgenden Tabellen als Anfangsvolumen (A.-V.), das nach Beendigung der Absorption abgelesene Volumen als Bürettenvolumen (B.-V.) bezeichnet. Die Differenzen beider sind die Werte „frei + absorbiert". Die so erhaltenen Zahlen sind durch Abpumpen und Messen des im Quarzkolben als „frei + absorbiert" vorhandenen Gases in zahlreichen Fällen kontrolliert, und die gefundenen Abweichungen unter der Überschrift „Kontrolle" in die Tabellen eingetragen. Je nach den Bedingungen wurde ein Anfangsvolumen nur für eine einzelne Messung oder für eine ganze Folge von Beobachtungen benutzt; oft wurde beim Übergang zu kleinern Gasdrucken das Anfangsvolumen dadurch verkleinert,

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129 (1907); **68**, 115 (1909).

dass eine gemessene Menge Wasserstoff aus der Messbürette entfernt wurde. Die am Schluss einer Versuchsreihe ausgeführte Kontrolle gab dann nicht nur Gewähr für die Richtigkeit der letzten Messung, sondern liess auch erkennen, ob Gasverluste oder Zunahmen stattgefunden hatten, ob also die vorhergehenden Messungen der Reihe Zutrauen verdienten.

Da oberhalb 1000° das Quarzglas rasch entglast, und die Diffusion des Wasserstoffs durch den Quarz die Messungen stört, so wurde für die Versuche bei höhern Temperaturen die kürzlich[1]) beschriebene Anordnung mit Porzellanrohr benutzt. In diesen Fällen hörte, wahrscheinlich infolge Diffusion oder einer Nebenreaktion mit dem Porzellan, die Abnahme des Bürettenvolumens niemals ganz auf; deshalb wurde wie früher die Zahl für „frei + absorbiert" ohne weiteres gleich der am Schluss jeder Messung abgepumpten Gasmenge gesetzt. Der Versuch wurde erst abgebrochen, wenn die Geschwindigkeit der Volumabnahme mindestens zehn Minuten lang gleich geblieben war. Der Rückgang des Bürettenvolumens in den letzten fünf Minuten des Versuchs ist in den Tabellen besonders vermerkt[2]).

Zur Bestimmung des freien Volumens diente beim Kupfer und Nickel wie früher reiner Stickstoff; beim Eisen wurde er durch sorgfältig gereinigtes Argon[3]) ersetzt. Sämtliche in den Tabellen enthaltenen Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm *Hg*-Säule reduziert. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgte um so rascher, je höher die Temperatur lag, oberhalb 600° fast augenblicklich; die Versuchsdauer ist deshalb nicht überall aufgeführt. In zahlreichen Fällen haben wir uns davon überzeugt, dass dieselbe Einstellung von beiden Seiten erreicht wurde.

Einen Teil der Resultate entnehme ich den Dissertationen der Herren J. Hagenacker, W. Krumbhaar und F. Müller[4]). Einige ergänzende Versuche mit flüssigem Kupfer und Nickel verdanke ich Herrn E. Bergner, die mit grosser Sorgfalt ausgeführten Messungen am festen Kupfer und Eisen Herrn E. Jurisch. Die Namen der Beobachter sind den einzelnen Tabellen hinzugefügt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 115 ff. (1907); **74**, 277 (1910).

[2]) Die ausführliche Darstellung der Methode und Berechnung ist in der Zeitschrift f. physik. Chemie **74**, 283—287 (1910) gegeben.

[3]) Das Argon wurde aus Luft nach der von Hempel und Vater vereinfachten Methode von F. Fischer und O. Ringe dargestellt. (Georg Vater, Dr.-Ing.-Dissertation Dresden 1910).

[4]) Weida i. Thür. 1909—1910.

Kupfer und Wasserstoff.

Der 0·5 mm starke Draht aus reinstem Elektrolytkupfer war von den Langbein-Pfanhauser Werken in Leipzig bezogen und wurde in $^1/_2$ cm langen Stücken in den Quarzkolben gebracht. Vor den Messungen wurde er längere Zeit bei etwa 700° in Wasserstoff erhitzt, um Oxydreste zu entfernen. Alle Versuche wurden mit derselben Kupfermenge ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 1 nach steigenden Temperaturen geordnet.

Tabelle 1 (Jurisch).

Kupfer—Wasserstoff.

148·25 g Kupferdraht.

Nr.	Druck	Ofen-Temp.	A.-V.	B.-V.	frei + abs.	frei	abs.	Kontrolle
1	758	409	12·06	4·94	7·12	6·99	0·13	0·00
	757	409	15·04	7·98	7·06	6·98	0·08	— 0·06
2	758	514	12·06	5·63	6·43	6·21	0·22	0·00
	757	514	15·04	8·55	6·49	6·20	0·29	— 0·06
3	758	620	12·06	6·01	6·05	5·55	0·50	0·00
4	744	724	13·91	8·16	5·75	4·97	0·78	— 0·20
	758	724	12·06	6·21	5·85	5·06	0·79	— 0·00
5a	754	827	10·44	4·63	5·81	4·63	1·18	—
	513	827	10·44	6·33	4·11	3·16	0·95	—
	246	827	10·44	8·27	2·17	1·51	0·66	—
5b	338	827	4·05	1·19	2·86	2·08	0·78	—
	121	827	4·05	2·86	1·19	0·74	0·45	—
5c	752	827	12·00	6·18	5·82	4·63	1·19	— 0·07
	485	827	12·00	8·05	3·95	2·99	0·96	
5d	752	827	10·35	4·59	5·76	4·63	1·13	— 0·02
	488·5	827	10·35	6·46	3·89	3·00	0·89	
	290·3	827	6·46	4·00	2·46	1·79	0·67	+ 0·04
	226·4	827	4·00	2·00	2·00	1·39	0·61	0·00
	207·8	827	6·41	4·56	1·85	1·28	0·57	+ 0·02
	153·2	827	4·56	3·12	1·44	0·94	0·50	+ 0·01
	103·3	827	3·12	2·08	1·04	0·64	0·40	— 0·01
6a	975·5	930	38·27	30·72	7·55	5·55	2·00	— 0·02
	757	930	38·27	32·20	6·07	4·31	1·76	
	55·2	930	1·68	0·93	0·75	0·31	0·44	+ 0·07
6b	746	930	10·43	4·42	6·01	4·24	1·77	+ 0·01
	469·5	930	10·43	6·42	4·01	2·67	1·34	
	311	930	10·43	7·55	2·88	1·77	1·11	
	239	930	10·43	8·07	2·36	1·36	1·00	
	230·5	930	4·62	2·34	2·28	1·31	0·97	
	147	930	4·62	3·01	1·61	0·84	0·77	

Nr.	Druck	Ofen-Temp.	A.-V.	B.-V.	frei + abs.	frei	abs.	Kontrolle
	126·5	930	4·62	3·21	1·41	0·72	0·69	+ 0·01
	92	930	2·32	1·24	1·08	0·52	0·56	— 0·01
	47·5	930	1·24	0·58	0·66	0·27	0·39	+ 0·02
	20·2	930	0·58	0·20	0·38	0·02	0·26	— 0·04
	4·6	930	0·20	0·06	0·14	0·03	0·11	+ 0·01
6c	750	930	10·52	4·48	6·04	4·27	1·77	— 0·04 (für beide Zeilen)
	296	930	10·52	7·70	2·82	1·68	1·14	
	235·3	930	7·70	5·41	2·29	1·34	0·95	—
	201	930	5·41	3·37	2·04	1·14	0·90	+ 0·08
	138	930	3·37	1·85	1·52	0·79	0·73	— 0·03
	98	930	1·85	0·70	1·15	0·56	0·59	+ 0·02
7	746	981	11·41	5·16	6·25	4·10	2·15	+ 0·09
8	751	1033	14·90	8·37	6·53	3·98	2·55	— 0·11
	751	1033	14·19	7·57	6·62	3·98	2·64	+ 0·04
	746	1033	18·37	11·73	6·64	3·96	2·68	— 0·14
	746	1033	11·66	5·16	6·50	3·96	2·54	— 0·17

Eine flüchtige Betrachtung der bei wechselndem Druck und gleicher Temperatur gefundenen Zahlen lässt erkennen, dass die Beziehung zwischen Gasdruck und Löslichkeit nicht durch das Henrysche Gesetz geregelt wird. Dagegen ergibt sich, wie Tabelle 2 zeigt, dass die Quotienten der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck p und der absorbierten Menge m für alle Drucke annähernd gleich sind.

Tabelle 2.

148·25 g $Cu + H_2$.

Temperatur 827°.

p	754	752	513	488·5	485	338	
$\sqrt{p}:m$	23·5	22·9 24·2	21·7	24·9	22·8	23·5	
p	290·3	246	226·4	207·8	153·2	121	103
$\sqrt{p}:m$	25·2	24·0	24·9	25·3	24·9	24·5	25·0

Temperatur 930°.

p	975·5	757	750	746	469·5	311	296
$\sqrt{p}:m$	15·6	15·6	15·4	15·5	16·2	15·9	15·2
p	239	235·3	230·5	201	147	138	126·5
$\sqrt{p}:m$	15·4	16·1	15·7	15·8	15·8	16·1	16·3
p	98	92	55·2	47·5	20·2	4·6	
$\sqrt{p}:m$	16·5	17·5	17·1	17·4	17·03	18·7	

Bei 827° betragen die absorbierten Mengen nur 1·2—0·4 ccm H_2, die Quotienten schwanken unregelmässig zwischen 21·7 und 25·3; bessere Übereinstimmung zeigen die Werte für 930°, wo die absorbierten Mengen ungefähr anderthalbmal so gross sind, und die Beobachtungsfehler des-

halb weniger ins Gewicht fallen. Bei Drucken unter 100 mm steigen die Quotienten an. Doch ist die absorbierte Gasmenge in weiten Grenzen der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional, ganz wie dies kürzlich auch für das flüssige Kupfer festgestellt werden konnte. Mit Zugrundelegung dieser Regelmässigkeit wurden nun alle bei Atmosphärendruck (b) gemessenen Werte auf 760 mm Druck durch Multiplikation mit $\sqrt{\frac{760}{b}}$ umgerechnet. So wurden beispielsweise für 930° erhalten:

1·73 1·81 1·77 1·76 1·78 1·79 1·82 (Mitttel: 1·78) ccm H_2.

Die übrigen Reihen zeigen keine grössern Unterschiede, und so sind in die Tabelle 3 nur die arithmetischen Mittelwerte aufgenommen: dabei sind die Zahlen auf 100 g Cu und mg Wasserstoff umgerechnet $\left(\text{Faktor: } \frac{100}{148{\cdot}25} \cdot 0{\cdot}08987\right)$.

Tabelle 3.

Temperatur	409°	514°	620°	724°	827°	930°	981°	1033°	Schmelzp.
mg H_2 absorb. von 100 g Cu fest	0·006	0·016	0·030	0·048	0·072	0·108	0·132	0·159	0·19
flüssig									0·54

Temperatur	1123°	1174°	1225°	1276°	1327°	1420°	[1])1550°
flüssig	0·608	0·694	0·781	0·862	0·951	1·097	1·24

Die graphische Darstellung (Fig. 1) lässt erkennen, dass das Absorptionsvermögen des Kupfers mit steigender Temperatur wächst, die Kurve ist schwach konvex gegen die Temperaturachse gebogen. Beim Schmelzpunkt nimmt die Löslichkeit sprungweise von 0·19 auf 0·54 mg zu, also auf fast das Dreifache. In flüssigem Kupfer wächst die Löslichkeit für eine gleiche Temperatursteigerung viel rascher als im festen Metall.

Wie schon eingangs gesagt ist, waren die für die frühern Beobachtungen benutzten Kupfermengen so klein, dass die damit angestellten Messungen als unsicher gelten mussten. Ein Vergleich zeigt, dass von den mit 35·3 g Kupfer erhaltenen Absorptionswerten die niedrigsten der Wahrheit sehr nahe kommen, sie betragen zwischen 500 und 700° 0·06 bis 0·14 ccm H_2 (0·016 bis 0·036 mg H_2 in 100 g Cu)[2]). Ausser-

[1]) Die Zahlen für das flüssige Kupfer sind der Arbeit von Sieverts und Krumbhaar, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 292 (1910) entnommen, der letzte Wert ist zweimal in sehr guter Übereinstimmung von Herrn Bergner beobachtet (65·8 g Cu abs. 8·75 u. 8·82 ccm H_2).

[2]) Vgl. die Übersicht auf S. 145 in Band 60 dieser Zeitschrift.

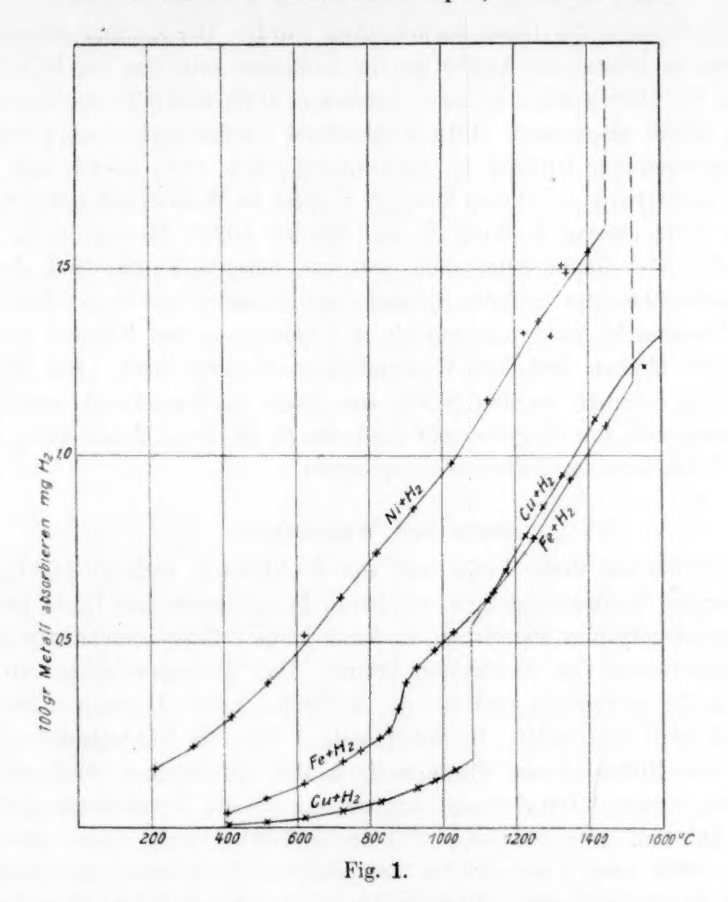


Fig. 1.

dem sind später an einem 29·7 g schweren Kupferregulus zwei einzelne Messungen[1]) bei 919 und 1021° ausgeführt worden. Für den Versuch wurde ein Porzellanrohr benutzt, mit dem sich des grössern schädlichen Raumes wegen nicht die gleiche Genauigkeit wie mit dem Quarzkolben erreichen liess. So ist es leicht verständlich, dass die dort gefundenen Werte etwa 0·7 ccm zu hoch liegen. Die Zahlen sind damals nicht weiter nachgeprüft worden, weil sie sich leidlich an die höhern Werte der frühern Reihe anschlossen und ein eingehendes Studium des Systems festes Kupfer—Wasserstoff schon in Aussicht genommen war[1]).

Da die Einstellung der Gleichgewichte schnell erfolgt, und die Löslichkeit mit fallender Temperatur stark abnimmt, so war zu erwarten, dass der Draht bei langsamem Erkalten in einer Wasserstoffatmosphäre nur sehr

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 290 (1910).

geringe Mengen des Gases zurückhalten würde. Bei Zimmertemperatur gab das so behandelte Kupfer an die Luftleere kein Gas ab, beim Erhitzen bis 900° wurden in zwei Versuchen 0·28 und 0·31 ccm Gas aus 148 g Metall abgepumpt. 100 g Kupferdraht würden also unter gleichen Bedingungen nur 0·02 mg H_2 zurückhalten, d. h. etwa soviel, wie bei 550° gelöst wird. — Wenn flüssiges Kupfer in Wasserstoff erstarrt, so geben 100 g Metall 0·36 mg H_2 ab, die bei 1084° 20 ccm, d. h. fast doppelt soviel Raum einnehmen wie das flüssige Kupfer und durch ihr Entweichen das lebhafte Spratzen der Schmelze bewirken. Ein Teil des Wasserstoffs kann mechanisch in Hohlräumen des Regulus eingeschlossen bleiben und den Wasserstoffgehalt vergrössern. Bei einem derartigen Versuch wurden früher aus einem in Wasserstoff erstarrten Kupferregulus von 61 g Gewicht 0·85 ccm H_2 (0·13 mg H_2 aus 100 g *Cu*) nach Schmelzen im Vakuum abgepumpt[1]).

Eisen und Wasserstoff.

Der 0·5 mm dicke Eisendraht von Kahlbaum enthielt 0·04 % *C*; die übrigen Verunreinigungen wurden nicht bestimmt. Der Draht wurde mit Schmirgelpapier abgerieben, in 5 mm lange Stücke zerschnitten und im Quarzkolben von Oxydresten befreit. Das Anfangsvolumen wurde sehr häufig gewechselt und auf die Kontrolle durch Abpumpen besondere Sorgfalt verwendet. In der Tabelle 4 sind als Versuchsdauer die nach dem Einlassen des Wasserstoffs in den Quarzkolben verflossenen Minuten notiert. Daneben ist angegeben, ob die Versuchstemperatur beim Erhitzen (von unten) oder beim Abkühlen (von oben) erreicht wurde. Wo zwei Versuche bei der gleichen Temperatur unmittelbar hintereinander ausgeführt sind, ist das Wort „unten“ durch einen * gekennzeichnet. Sämtliche Versuche der Tabelle 4a sind bei Barometerdruck ausgeführt, Tabelle 4b gibt einige Druckversuche wieder. Das freie Volumen wurde mit Argon bestimmt.

Tabelle 4a (Jurisch).

Eisen und Wasserstoff.

99·5 g Eisendraht.

Nr.	Zeit	Temp.	Eingestellt von	Druck	A.-V.	B.-V.	fr. + abs.	frei	abs.	Kontrolle (abs.)
1	17	409	unten	745	13·08	4·06	9·02	8·61	0·41	+ 0·06
	60	514	„	746	13·08	4·60	8·48	7·66	0·82	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 303 (1910). Die dort angestellten Betrachtungen behalten ihre Gültigkeit; nur sind die Zahlenwerte zu ändern.

Nr.	Zeit	Temp.	Eingestellt von	Druck	A.-V.	B.-V.	fr. + abs.	frei	abs.	Kontrolle	(abs.)
2	0	620	vorher 15 Min. auf 620° erhitzt	751	10·39	2·20	8·19	6·95	1·24	— 0·09	
	6	620		751	10·39	2·05	8·34	6·95	1·39		
3	0	620	unten	747	13·43	5·26	8·17	6·91	1·26		
	31	620	„	747	13·43	4·96	8·47	6·91	(1·56)	— 0·61	
	85	724	„	747	13·43	4·66	8·77	6·22	(2·55)		1·94
4	0	724	„ *	747	12·14	3·92	8·22	6·22	2·00	— 0·52	
	30	724	„	747	12·14	3·47	8·67	6·22	(2·45)		1·93
5	17	409	„	747	12·11	3·11	9·00	8·64	0·36	— 0·23	
	27	514	„	747	12·11	3·60	8·51	7·67	0·84		
6	20	514	„ *	747	11·95	3·46	8·49	7·67	0·82	— 0·05	
7	0	620	„	747	12·23	4·06	8·17	6·91	1·26	— 0·35	
	30	620	„	747	12·23	3·65	8·58	6·91	(1·67)		1·32
8	0	724	„	754	12·12	3·90	8·22	6·27	1·95	— 0·26	
9	0	724	„ *	754	12·23	4·01	8·22	6·27	1·95	— 0·30	
10	10	775	„	743	9·22	0·87	8·35	5·99	2·36	— 0·24	2·12
11	20	775	„	747	15·01	6·56	8·45	6·02	2·43	— 0·14	2·29
12	20	775	„ *	748	12·40	3·99	8·41	6·03	2·38	— 0·14	2·24
13	17	827	„	746	14·34	5·94	8·40	5·83	2·57		
	43	852	„	746	14·34	5·73	8·61	5·72	2·89		
	92	878	„	746	14·34	5·28	9·06	5·61	3·45	— 0·24	
	137	904	„	746	14·34	4·63	9·71	5·51	4·20		
	162	930	„	746	14·34	3·97	10·37	5·42	(4·95)		4·71
14	40	878	„	736	13·83	4·99	8·84	5·53	3·31	— 0·02	
15	38	878	„	737	11·25	2·38	8·87	5·54	3·33	— 0·04	
16	33	878	oben	737	10·85	1·88	8·97	5·54	3·43	+ 0·01	
17	0	930	unten	748	15·11	4·95	10·16	5·43	4·73	— 0·10	
18	0	930	„	748	15·90	5·76	10·14	5·43	4·71	— 0·02	
19	0	981	„	753	12·21	1·61	10·60	5·30	5·30	(— 0·57?)	
20	0	981	„ *	753	12·31	1·77	10·54	5·30	5·24	— 0·03	
21	0	981	„	761	15·37	4·68	10·69	5·35	5·34	0·00	
22	0	1033	„	753	16·09	5·18	10·91	5·11	5·80	0·00	
23	0	1033	„ *	753	13·75	2·86	10·89	5·11	5·78	0·00	
24	0	1136	„	754	16·82	5·01	11·81	4·82	6·99	— 0·20	
25	0	1136	„ *	754	14·89	3·14	11·75	4·82	6·93	+ 0·32	
26	0	930	oben	763	14·73	4·39	10·34	5·54	4·80		
	40	878	„	761	14·73	5·36	9·37	5·72	3·65	— 0·10	
	75	827	„	761	14·73	5·95	8·78	5·95	2·83		
27	10	899	„	748	13·83	4·00	9·83	5·55	4·28	+ 0·14	
28	20	878	„	747	13·99	4·93	9·06	5·61	3·45	+ 0·06	
29	20	827	„	747	13·90	5·48	8·42	5·84	2·58	+ 0·10	

Tabelle 4b (Jurisch).

99·5 g Eisendraht und Wasserstoff.

Druck	Temp.	A.-V.	B.-V.	fr. + abs.	frei	abs.	Kontrolle
751	620	11·28	3·09	8·19	6·95	1·24	— 0·09
337·2	620	6·63	2·67	3·96	3·12	0·84	— 0·01
94·2	620	2·94	1·66	1·28	0·87	0·41	+ 0·11
743	775	10·09	1·74	8·35	5·99	2·36	— 0·24
502·5	775	10·09	4·03	6·06	4·05	2·01	
299	775	10·09	6·05	4·04	2·41	1·63	
213	775	10·09	6·97	3·12	1·72	1·40	
119·5	775	4·72	2·91	1·81	0·96	0·85	+ 0·10
78·3	775	2·91	1·64	1·27	0·63	0·64	+ 0·08
748	930	15·90	5·76	10·14	5·43	4·70	— 0·02
341·2	930	6·57	0·98	5·59	2·48	3·11	+ 0·04
194	930	6·46	2·72	3·74	1·41	2·33	— 0·05
105·7	930	2·72	0·23	2·49	0·77	1·72	+ 0·02
23	930	0·98	0·07	0·91	0·17	0·74	+ 0·10

Für die Einstellung war es, wie die Tabellen erkennen lassen, gleichgültig, ob die Werte von oben oder von unten erreicht wurden; auch war es ohne Einfluss, ob das Metall vor der Messung schon längere Zeit auf die Versuchstemperatur erhitzt war. Jedenfalls erfordern die Umwandlungen des Eisens weniger Zeit als die Einstellung der Versuchstemperatur. Für den Temperaturbereich von 620° bis 775° sind die Werte für „absorbiert" eingeklammert, an ihrer Stelle sind die Zahlen der letzten Spalte benutzt. Die Begründung dafür wird am Schluss dieses Abschnitts gegeben werden.

Die Versuche der Tabellen 4a und 4b finden ihre Ergänzung durch die an reinem Elektrolyteisen bis 1650° ausgeführten Messungen. Das 3 mm starke Eisenblech war von den Langbein-Pfanhauser-Werken in Leipzig bezogen. Beim Erhitzen im Vakuum gab es nur geringe Gasmengen ab (2·2 ccm aus 47 g *Fe*). Stickstoff reagierte erst von 1200° an mit dem Metall; das Volumen in der Messbürette nahm zunächst langsam, oberhalb des Eisenschmelzpunkts rascher ab. Nach einiger Zeit wurde auch hier die Absorption langsamer. Bei der Kontrolle waren die Gasverluste ebenso gross wie die gesamte Volumenabnahme. Wahrscheinlich entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente Eisennitrid. Der in Stickstoff erkaltete Regulus war mit einer stahlblauen, farnkrautartig gezeichneten Schicht überzogen. Da für die Versuche Argon noch nicht zur Verfügung stand, so wurde das freie Volumen bis 1200° mit Stickstoff bestimmt[1]) und die Werte von 1250

[1]) 12 ccm N_2 bei einstündigem Erhitzen von 47 g *Fe* auf 1200—1550°.

bis 1650° extrapoliert. Die Wasserstoffabsorption vollzog sich ganz ähnlich wie kürzlich für das System Wasserstoff—Kupfer beschrieben ist[1]). Beim Erhitzen nimmt das Bürettenvolumen zunächst langsam ab, beim Schmelzpunkt wird die Absorption plötzlich sehr rasch. Auf Grund dieser Beobachtung wurde der Eisenschmelzpunkt mit dem Wannerschen Pyrometer mehrfach zu 1510° bestimmt. Über die Ausführung der Versuche ist schon auf Seite 593 das Nötige gesagt. Die Druckversuche liessen sich nur innerhalb enger Grenzen ausführen, weil die Porzellanrohre bei 1550° keine grossen Druckunterschiede mehr aushielten.

Tabelle 5 (Krumbhaar).

Elektrolyteisen und Wasserstoff.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.-V.	B.-V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Kontrolle
47·03 g[2])	20	752	1250	40·81	28·51	11·71	7·65	4·06	0·20	— 0·59
	15		1350	45·80	33·14	12·34	7·42	4·92	0·14	— 0·30
	15		1450	33·14	19·69	12·89	7·24	5·65	0·10	— 0·56
	30	745	1550	38·80	18·04	20·09	7·00	13·09	0·26	— 0·67
47·87 g	20	738	1650	40·39	18·51	21·23	6·00	15·23	0·17	— 0·55
47·01 g	20	922	1550	49·82	25·67	22·81	8·67	14·14	0·50	— 1·34
		568		30·14	13·16	16·42	5·33	11·09	0·25	— 0·56

Zunächst sind wieder wie beim Kupfer die Werte für $\sqrt{p}:m$ für verschiedene Versuchstemperaturen zusammengestellt.

Tabelle 6.

99·5 g Eisendraht. Temperatur 620°.

Druck: mm Hg	751	337·2	94·2			
$\sqrt{p}:m$	22·1	21·8	23·9			

Temperatur 775°.

Druck: mm Hg	743	502·5	299	213	119·5	78·3
$\sqrt{p}:m$	11·6	11·2	10·6	10·4	13·0	13·7

Temperatur 930°.

Druck: mm Hg	748	341·2	194	105·7	23
$\sqrt{p}:m$	5·81	5·92	5·96	5·97	6·52

47 g flüssiges Elektrolyteisen. Temperatur 1550°

Druck: mm Hg	922	745	568
$\sqrt{p}:m$	2·14	2·09	2·15

Die Werte für $\sqrt{p}:m$ sind in jeder der vier Reihen annähernd gleich. Nur bei Drucken unter 100 mm ist wie beim Kupfer ein An-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 288 (1910).

[2]) Vor dem Versuch war das Eisen zu einem Regulus zusammengeschmolzen.

steigen der Quotienten zu erkennen. Die Tabelle 6 beweist, dass die absorbierte Menge der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional ist, gleichgültig, ob das Metall in fester oder flüssiger Form löst. Man erkennt ferner, dass die gleiche Regelmässigkeit für die verschiedenen Modifikationen des festen Eisens gilt, denn die Versuchstemperaturen waren so gewählt worden, dass bei der tiefsten (620°) nur α-Eisen, bei der höchsten (930°) nur γ-Eisen vorlag, während die mittlere (775°) ziemlich genau dem Umwandlungspunkt von α- in β-Eisen entspricht. So war es statthaft, alle bei Atmosphärendruck (b) gemessenen Werte auf 760 mm Druck durch Multiplikation mit $\sqrt{\frac{760}{b}}$ umzurechnen. Als Beispiel seien die Zahlen für 724° gegeben:

3·65 3·48 3·48 3·36 3·38 (im Mittel 3·48) ccm.

Bei den übrigen Reihen ist die Übereinstimmung noch besser, so dass für die Umrechnung auf 100 g Eisen und mg H_2 die arithmetischen Mittelwerte benutzt sind.

Tabelle 7.

Eisen und Wasserstoff.

Temp.	409	514	620	724	775	827	852	878	899°
mg H_2 absorb. von 100 g Fe	0·035	0·075	0·118	0·178	0·201	0·242	0·264	0·315	0·390

Temp.	904	930	981	1033	1136	1250	1350	1450	Schmelzp.	1550	1650°
fest	0·383	0·431	0·480	0·526	0·632	0·776	0·940	1·079	1·2	—	—
flüssig	—	—	—	—	—	—	—	—	2·4	2·50	2·79

In Fig. 1 und 2 sind die Zahlen der Tabelle 7 graphisch wiedergegeben. Die Kurve steigt zunächst mit schwach konvexer Biegung gegen die Temperaturachse bis 850° regelmässig an. Die Umwandlung des α- in β-Eisen ist nicht erkennbar. Zwischen 850 und 900° entspricht ein rascher Anstieg der Löslichkeit dem Übergang von β-Eisen in γ-Eisen. Im γ-Eisen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur bis zum Schmelzpunkt zu, hier wächst sie sprungweise auf etwa das Doppelte, um im flüssigen Eisen noch weiter anzusteigen. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist also überall positiv, für das γ-Eisen grösser als für das α- (und β-) Eisen; noch grösser, soweit das der kurze Kurventeil erkennen lässt, für das flüssige Metall. — Wenn der Übergang von β- in γ-Eisen bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur stattfände, so müsste in der Nähe von 900° ein sprungweises Zunehmen der Löslichkeit, ähnlich wie beim Schmelzpunkt beobachtet werden. Statt dessen findet sich ein kurzer steiler Kurventeil zwischen 850 und 900°, aber keine Unstetigkeit. Man könnte das zum Teil darauf zurück-

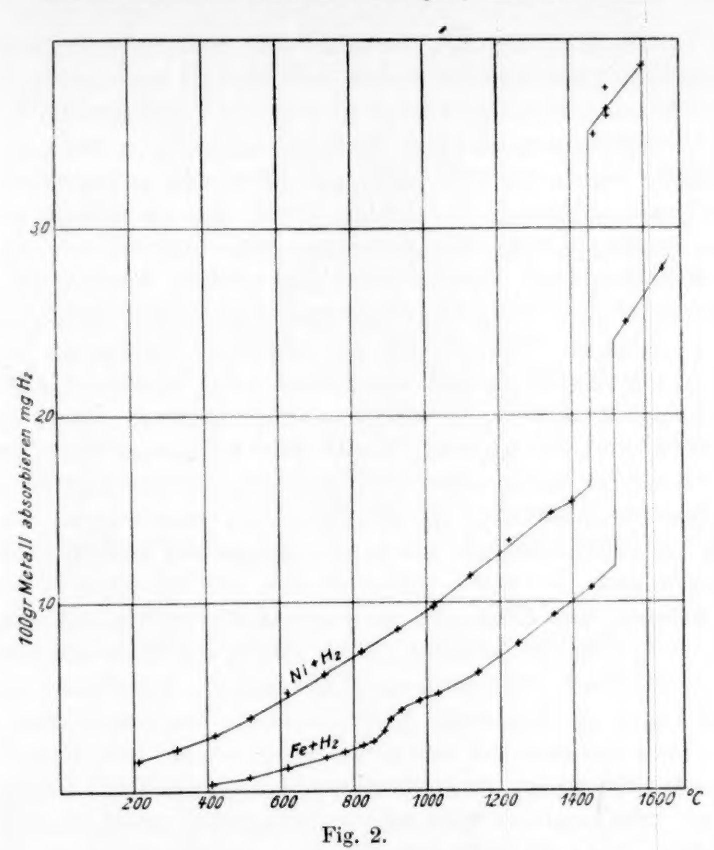


Fig. 2.

führen, dass die Temperatur der Eisenmenge nicht überall ganz gleich war, so dass in dem bezeichneten Temperaturbereich ein Teil des Eisens sich schon oberhalb des Umwandlungspunkts befand, während der Rest ihn noch nicht erreicht hatte. Oder man muss annehmen, dass β- und γ-Eisen zwischen 900 und 850° ineinander löslich sind, dass also ein Umwandlungsintervall besteht. Anzeichen dafür sind auch sonst vorhanden. Morris[1]) hat durch sorgfältige Leitfähigkeitsbestimmungen gezeigt, dass der spezifische Widerstand von reinem Eisendraht sich zwischen 765 und 900° ganz stetig ändert, während der Temperaturkoeffizient von 0·0204 auf 0·0068 sinkt. Morris bemerkt noch, dass die Widerstandskurve zwischen 830 und 900° einen flachen Teil (a flat part) habe.

Die früher[2]) mit 23 g Eisendraht ausgeführten Messungen werden durch die vorstehenden Beobachtungen für Temperaturen von 700 bis

[1]) Phil. Mag. [5] **44,** 232 (1897); vgl. auch Harrison, Phil. Mag. [6] **3,** 192 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60,** 157 f. (1907).

1050° vollkommen bestätigt. Zwischen 400 und 600° waren damals etwas höhere Werte erhalten worden, doch sind die neuen mit der mehr als vierfachen Eisenmenge erhaltenen Zahlen zuverlässiger. Bemerkenswert ist noch, dass die mit dem kompakten Regulus von Elektrolyteisen bestimmten Zahlen für 1250, 1350 und 1450° sich an die Eisendrahtwerte gut anschliessen, ein Zeichen dafür, dass die Metalloberfläche keinen Einfluss auf den Betrag der Absorption ausübt[1]).

Beim langsamen Erkalten von Eisendraht in einer Wasserstoffatmosphäre werden nur ganz geringe Spuren des Gases zurück gehalten. Aus 100 g Draht wurden beim nachträglichen Glühen im Vakuum 0·11 ccm (0·01 mg) abgepumpt. Abschrecken des in Wasserstoff geglühten Eisens verschlechtert seine mechanischen Eigenschaften. Heyn[2]) hat gezeigt, dass die Temperatur des Abschreckens mindestens 730° betragen muss, wenn die Wasserstoffwirkung eintreten soll, und dass das abgeschreckte Metall 0·0002 °/₀ H_2 enthält; das ist gerade soviel, wie das Metall bei 770° in einer Wasserstoffatmosphäre von 760 mm Druck zu lösen vermag.

Während des Erstarrens in Wasserstoff von Atmosphärendruck geben 100 g flüssiges Eisen 1·2 mg H_2 ab, die bei 1510° etwa 87 ccm oder rund siebenmal soviel Raum einnehmen wie das Metall. Infolgedessen spratzt das erstarrende Eisen sehr heftig. Bei dem Versuch, das Metall in Wasserstoff fest werden zu lassen, wurde beim Erstarrungspunkte lebhafte Gasabgabe in die Bürette beobachtet. Dann sprang sehr bald das Rohr, weil das Eisen sich stark aufblähte und die Wandungen zerdrückte. Der erkaltete Regulus war von grossen Hohlräumen völlig durchsetzt.

Es bleibt noch übrig, die zwischen 600 und 800° bei den Absorptionsversuchen beobachteten Unregelmässigkeiten zu deuten. Hier stellte sich das Bürettenvolumen nicht konstant ein, sondern nahm allmählich immer weiter ab. Langsame Erreichung des Gleichgewichts konnte nicht wohl die Ursache sein, weil die Einstellung bei 400 und 500° ziemlich rasch und sicher erfolgte. Zudem zeigen die Kontrollen erhebliche Gasverluste. Sie beruhen sicher nicht auf Diffusion von Wasserstoff durch das Quarzglas, denn diese wird erst bei 900° und langer Versuchsdauer merklich. Setzt man nun die bei der Kontrolle

[1]) Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit wird oberhalb 1136° grösser. Es muss dahingestellt bleiben, ob der Übergang vom Eisendraht zum Elektrolyteisen daran die Schuld trägt, oder ob es sich um eine Eigenschaft des Eisens handelt. [Ball hat durch Abkühlungsversuche einen Umwandlungspunkt des Eisens bei 1132° gefunden, vgl. Fifth Report to the Alloys Research Committee, S. 40 (1899)].

[2]) Stahl und Eisen **20**, 837 (1900).

abgepumpten Gasmengen gleich „frei absorbiert", so zeigt sich, dass die daraus berechneten und für Tabelle 7 benutzten Absorptionswerte (Tabelle 4a, letzte Spalte) ausgezeichnet übereinstimmen mit den für die Versuchsdauer 0, also unmittelbar nach dem Einlassen des Wasserstoffs als Differenz von Anfangsvolumen minus Bürettenvolumen berechneten Zahlen (vgl. Tabelle 4a, Versuch 3, 4, 7). Daraus folgt, dass die Einstellung des Gleichgewichts so gut wie augenblicklich geschieht, und dass bei weiterer Berührung mit dem Metall der Wasserstoff durch einen langsam verlaufenden Vorgang verbraucht wird[1]). Wahrscheinlich handelt es sich um die Einwirkung des Wasserstoffs auf den im Eisen gelösten Kohlenstoff unter Bildung von Methan. Der Vorgang verläuft um so rascher, je höher die Temperatur liegt, daher wird die durch die Reaktion bedingte Volumverminderung in den beschriebenen Versuchen erst oberhalb 600° bemerkbar. Sobald sich über dem Eisen die dem Gleichgewicht entsprechende Methankonzentration eingestellt hat, kommt die Reaktion in dem ruhenden Gase zu Stillstand. Da der Partialdruck des Methans mit steigender Temperatur rasch abnimmt[2]), so war die Volumabnahme von 800° ab nicht mehr messbar. Das Methan in den kleinen Gasmengen quantitativ zu bestimmen, schien wenig aussichtsvoll. Dagegen haben wir uns durch besondere Versuche überzeugt, dass der Eisendraht in einer Wasserstoffatmosphäre oberhalb 600° wirklich kohlenstoffärmer wurde. Die Drahtstücke lagen in einem Porzellan- oder Glasrohr zwischen zwei Pfropfen aus Eisendraht und wurden in einem Strom elektrolytisch entwickelten, durch glühendes Kupfer und konzentrierte Schwefelsäure gereinigten und getrockneten Wasserstoffs je drei Stunden im elektrischen Ofen auf die Versuchstemperatur erhitzt. Nach dem völligen Erkalten in Wasserstoff wurde der Kohlenstoff nach Corleis bestimmt:

(*Jurisch*)	Angewandte Menge g *Fe*	g CO_2	% *C*
Unveränderter Draht	5·6801	0·0094	0·045
„ „	6·3738	0·0087	0·037
3 Std. bei 700° in H_2 erhitzt	5·4064	0·0027	0·014
3 Std. bei 900° in H_2 erhitzt	5·9244	0·0020	0·009

Dass in strömendem Wasserstoff die Entkohlung bei 900° ebenso rasch oder rascher verläuft wie bei 700°, ist ohne weiteres verständlich.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 136 (1907); vgl. auch Versuch 13 in Tabelle 4.

[2]) Vgl. Mayer und Altmayer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2143 (1907); v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 366 (1907); **63**, 269 (1908); wahrscheinlich liegt der Gleichgewichtsdruck des Methans für gelösten Kohlenstoff niedriger als für freien Kohlenstoff.

Schliesslich wurden etwa 5 g des für sämtliche Absorptionsversuche benutzten Drahts aus dem Quarzkolben herausgenommen, was durch Bohren mit einem Stahlbohrer geschehen musste, weil die Drahtstücke fest miteinander verschweisst waren.

Die Analyse ergab:	g *Fe*	g CO_2	% *C*
Draht nach den Versuchen:	4·8252	0·0038	0·022

Der Kohlenstoffgehalt des Drahts war also auf die Hälfte gesunken[1].

Nickel und Wasserstoff.

Da beim Nickel vorwiegend der Einfluss der Metalloberfläche auf die Absorption studiert werden sollte, so wurden drei verschiedene Nickelarten von möglichst verschiedener Oberfläche verwendet. Diese waren:

1. Nickelpulver „Kahlbaum", nach Angabe der Firma aus Oxyden reduziert und sehr rein.

2. Nickeldraht „a", 0·5 mm stark, bezogen von den Langbein-Pfanhauser-Werken in Leipzig-Sellerhausen mit 99·2 % *Ni*[2]).

3. Nickeldraht „b", 3 mm stark, von den deutschen Nickelwerken in Schwerte mit 98·5 % *Ni*[2]).

Sieht man von den Schnittflächen ab, so war die Oberfläche des dünnen Drahts sechsmal so gross, wie die einer gleichen Gewichtsmenge des dickern Drahts „b". Um wie viel grösser die Oberfläche des Pulvers war, lässt sich nicht angeben; auch müsste dabei die Sinterung des Metalls beim Glühen berücksichtigt werden. Oberhalb 1000° wurden die Beobachtungen zunächst dadurch gestört, dass die Nickeldrähte *a* und *b* Gas abgaben, und zwar um so rascher und reichlicher, je höher die Temperatur lag. Zur vollständigen Entgasung ist es notwendig, den Draht im Vakuum zu schmelzen; doch wird auch bei 1300 und 1400° im Vakuum die Gasabgabe nach einiger Zeit so gering, dass sie die Messungen nicht mehr beeinflusst. Aus 47·3 g des auf 1350 bis 1400° erhitzten Nickeldrahts *b* wurden in 25 Minuten 47·4 ccm Gas (0° und 760 mm) abgepumpt; 102·4 g desselben Drahts lieferten bei neun-

[1]) Die Frage nach der Entkohlung des Eisens durch trockenen Wasserstoff ist noch strittig [vgl. Wüst und Sudhoff, Mitteil. a. d. Eisenhüttenmännischen Institut in Aachen IV, 94 (1911)] und soll hier nicht entschieden werden. Nur glauben wir nicht, dass Verunreinigungen des Wasserstoffs in den vorstehenden Versuchen die Ursache der Entkohlung gewesen sind, denn für die grosse Reinheit des Wasserstoffs sprechen besonders die in dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen am Kupfer.

[2]) Mit Dimethylglyoxim bestimmt.

stündigem Erhitzen auf 1050 bis 1300° nur 23·2 ccm Gas. Die letzte Probe ergab bei der Analyse 83 % CO und 10 % H_2, neben Spuren von CO_2, bestand also wesentlich aus Kohlenoxyd. Die Untersuchung über das Verhalten des Nickels gegen Kohlenoxyd ist noch nicht abgeschlossen, nur so viel lässt sich vorläufig sagen, dass ein einfacher Lösungsvorgang wie beim Wasserstoff sicher nicht vorliegt.

Da die absorbierten Mengen um so grösser sind, und die Gleichgewichte sich um so rascher einstellen, je höher erhitzt wird, so wurden die vergleichenden Messungen bei Versuchstemperaturen oberhalb 800° ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Übersicht nach den Nickelsorten geordnet.

Tabelle 8 (Hagenacker).

26·97 g Nickelpulver und Wasserstoff.

Temp.	p	A.-V.	B.-V.	frei + abs.	frei	abs.	Kontr.
822°	764	7·49	2·33	5·16	2·96	2·20	
	660	7·49	2·84	4·65	2·57	2·08	
	583	7·49	3·29	4·20	2·27	1·93	
	529	7·49	3·57	3·92	2·06	1·85	
	447	7·49	4·04	3·45	1·74	1·71	
923°	764	7·49	2·14	5·35	2·72	2·63	
	663	7·49	2·63	4·86	2·36	2·50	— 0·17
	584	7·49	3·00	4·49	2·10	2·39	
	448	7·49	3·83	3·66	1·60	2·06	
	319	3·07	0·31	2·76	1·14	1·62	
	164	3·07	1·36	1·71	0·60	1·11	
	129	3·07	1·63	1·44	0·46	0·98	
822°	318	3·07	0·46	2·61	1·20	1·41	0·00
	165	3·07	1·44	1·63	0·62	1·01	
	132	3·07	1·69	1·38	0·50	0·88	
822°	747	12·25	7·25	5·00	2·83	2·17	— 0·07
923°	747	12·25	7·06	5·19	2·58	2·61	
1023°	747	17·34	11·84	5·50	2·46	3·04	— 0·17

Tabelle 9 (F. Müller).

27·44 g Nickeldraht a und Wasserstoff.

Temp.	p	A.-V.	B.-V.	frei + absorb.	frei	absorb.
822°	750 mm	6·93	2·04	4·89	2·73	2·16
	297 „	6·93	4·50	2·43	1·08	1·35
	194·5 „	6·93	5·14	1·79	0·71	1·08
	330 „	6·93	4·31	2·62	1·20	1·42
	246 „	6·93	4·77	2·16	0·90	1·26
923°	750 „	6·93	1·82	5·11	2·58	2·53
	281 „	6·93	4·42	2·51	0·97	1·54
	193 „	6·93	5·03	1·90	0·67	1·33
	321 „	6·93	4·17	2·76	1·11	1·65

Temp.	p	A.-V.	B.-V.	frei + abs.	frei	abs.
822°	749 mm	7·42	2·51	4·91	2·73	2·18
	275·5 „	7·42	5·10	2·32	1·01	1·31
	240 „	7·42	5·31	2·11	0·87	1·24
	201 „	7·42	5·57	1·85	0·73	1·12
	376 „	7·42	4·51	2·91	1·37	1·54
	341 „	7·42	4·74	2·68	1·24	1·44
	214 „	7·42	5·49	1·93	0·78	1·15
923°	749 „	7·42	2·29	5·13	2·58	2·55
	245 „	7·42	5·11	2·31	0·84	1·47
	202 „	7·42	5·39	2·03	0·70	1·33
1024°	758 „	21·31	15·87*	5·44	2·44	3·00

* 30 Min. konstant.

Tabelle 10 (Krumbhaar).

30·39 g Nickeldraht *a* und Wasserstoff.

Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.-V.	B.-V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Kontrolle
20	752	1021	29·66	14·58	14·68	11·40	3·28	0·04	— 0·40
		1123	28·63	13·63	14·94	11·07	3·86	0·05	— 0·06
	748	1225	28·95	13·50	15·12	10·65	4·47	0·11	— 0·33
		1327	29·28	13·60	15·28	10·22	5·06	0·12	— 0·40
20	604	1123	24·35	12·03	12·24	8·89	3·35	0·02	— 0·08
	455		21·30	11·51	9·66	6·68	2·98	0·02	— 0·13
	302		14·47	7·63	6·75	4·43	2·32	0·02	— 0·09
	175		7·63	3·31	4·35	2·57	1·78	0·00	+ 0·03

Der Nickeldraht *b* war vor der zweiten und dritten Versuchsreihe der Tabelle 11 (48·06 und 49·23 g *Ni*) im Vakuum zu einem Regulus zusammengeschmolzen, dabei wurde das Porzellanrohr eingedrückt, so dass das Metall in ein neues Rohr übergeführt werden musste. Die mit einem * versehenen Absorptionszahlen sind als Differenz A.-V.—B.-V. berechnet, die übrigen aus den bei der Kontrolle abgepumpten Gasmengen.

Tabelle 11 (Krumbhaar und Bergner).

Nickeldraht *b* und Wasserstoff.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.-V.	B.-V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Kontrolle
102·40 g	15	756	1021	29·05	8·34	20·23	9·55	10·68	0·06	— 0·48
48·06 g	20	758	1300	36·30	19·89	15·14	8·09	7·05	0·27	— 1·27
			1400	38·35	21·14	16·11	7·89	8·22	0·60	— 1·10
	25		1500	48·82	20 93	26·86	7·69	19·17	0·80	— 1·03
			1600	48·63	18·26	28·12	7·49	20·63	0·80	— 2·15
	25	973	1500	49·23	14·99	32·10	10·03	22·07	0·54	— 2·14
		616		34·52	8·81	23·91	6·35	17·56	0·31	— 1·80
		480		26·17	4·24	20·32	4·95	15·37	0·22	— 1·61

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.-V.	B.-V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Kontrolle
49·23 g	27	757	1265	42·04	26·65	15·39	7·96	7·43*	0·11	
	45		1345	42·04	26·12	15·92	7·79	8·13*	0·02	+ 0·13
	35		1465	42·04	16·92	25·25	7·52	17·73	0·01	
	35	760	1465	41·23	14·52	26·71	7·52	19·19*	0·05	+ 0·13
	35	760	1499	41·23	14·05	27·31	7·45	19·86	0·05	
	35	756·5	1604	46·24	18·30	28·47	7·25	21·22	0·08	+ 0·53
	20	756·5	1499	44·96	17·02	27·94	7·45	20·49*	0·05	—

Ordnet man wieder die bei gleicher Temperatur und wechselnden Drucken gemessenen Absorptionswerte und bildet die zugehörigen Quotienten $\sqrt{p} : m$, so erhält man folgende Reihen:

Tabelle 12a.

26·97 g Nickelpulver.

Temperatur 822°.

p	764	660	583	529	447	318	165	132	88	52
$\sqrt{p} : m$	12·6	12·4	12·5	12·4	12·4	12·7	12·7	12·9	13·0	14·4

Temperatur 923°.

p	764	663	584	448	319	164	129
$\sqrt{p} : m$	10·5	10·3	10·1	10·3	11·0	11·5	11·6

Tabelle 12b.

I. 27·44 g Nickeldraht *a*.

Temperatur 822°.

p	750	749	376	341	330	297	275·5	246	240	214	201	194·5
$\sqrt{p} : m$	12·7	12·6	12·6	12·8	12·9	12·7	12·5	12·5	12·5	12·7	12·6	12·9

Temperatur 923°.

p	750	749	321	281	245	202	193
$\sqrt{p} : m$	10·8	10·7	10·9	10·9	10·7	10·7	10·5

II. 30·39 g Nickeldraht *a*.

Temperatur 1123°.

p	752	604	455	302	175
$\sqrt{p} : m$	7·10	7·34	7·16	7·49	7·43

Tabelle 12c.

48 g flüssiges Nickel *b*.

Temperatur 1500°.

p	973	758	616	480
$\sqrt{p} : m$	1·41	1·44	1·41	1·43

In den einzelnen Reihen stimmen die Quotienten $\sqrt{p} : m$ ausgezeichnet überein. Nur bei Drucken unter 100 mm steigen die Werte etwas an. Die absorbierten Mengen sind also bei konstanter Temperatur der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional. Die Beziehung

ist beim festen Nickel unabhängig von der Grösse der Metalloberfläche; sie gilt wie beim Kupfer und Eisen auch für den flüssigen Aggregatzustand.

In der folgenden Übersicht sind die sämtlichen bei Atmosphärendruck zwischen 820 und 1025° gemessenen Absorptionszahlen auf 100 g Nickel, 760 mm Wasserstoffdruck und mg Wasserstoff umgerechnet.

Tabelle 13.

Nickelart und Gewicht		Temperatur		
		822°	923°	1023°
26·97 g Pulver	im Quarzkolben	0·729 0·731	0·877 0·874	1·018
27·44 g Draht *a*	im Quarzkolben	0·711 0·719	0·833 0·841	0·984
30·39 g Draht *a*	im Porzellanrohr	—	—	0·975
102·4 g Draht *b*	im Porzellanrohr	—	—	0·940
Mittelwert		0·723	0·856	0·979

Die Übereinstimmung der Zahlen in den senkrechten Spalten ist recht gut. Die geringen Abweichungen sind zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Versuchsbedingungen sich von einer Reihe zur andern nicht ganz genau wieder herstellen lassen; auch die verschiedene Reinheit des Nickels ist sicher nicht ganz ohne Einfluss. Wahrscheinlich ist die mit dem Nickeldraht *b* erhaltene Zahl deshalb etwas zu niedrig. Jedenfalls darf man den Schluss ziehen, dass 100 g Nickel bei gleicher Temperatur unter einem Wasserstoffdruck von 760 mm immer die gleiche Menge Wasserstoff absorbieren, gleichgültig, ob das Metall in Form von Pulver, von dickem oder von dünnem Draht vorliegt. Das gleiche gilt für jeden andern Wasserstoffdruck, weil bei allen drei Nickelsorten die gelöste Menge bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Zwar beschränkt sich der experimentelle Nachweis auf die Temperaturen 822, 923 und 1023°. Dass aber das Gesagte auch bis zum Schmelzpunkt aufwärts richtig ist, beweisen die mit Nickeldraht *a* und mit den kompakten Nickelstücken *b* bis 1400° bestimmten Zahlen, die sich ohne bemerkenswerte Abweichungen um die Temperatur-Absorptionskurve ordnen (vgl. Tabelle 14b und Fig. 1). Ein orientierender Versuch ergab endlich, dass das Lösungsvermögen von Nickelpulver und Nickeldraht *a* bis 300° abwärts gleich ist; die Abweichungen waren nicht grösser als die möglichen Versuchs-

fehler. — Die von der Gewichtseinheit festen Nickels absorbierte Wasserstoffmenge ist also zwischen 300 und 1450° nur abhängig von Gasdruck und Temperatur, unabhängig aber von der Grösse der Metalloberfläche. Damit ist der Beweis erbracht, dass die Absorption des Wasserstoffs als ein echter Lösungsvorgang und nicht als „Adsorption" aufzufassen ist. Auch die Fähigkeit des Wasserstoffs, durch festes Nickel zu diffundieren, führt zu dem gleichen Schluss.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit bei konstantem Gasdruck deutlich werden zu lassen, sind die unter Atmosphärendruck gemessenen Werte benutzt: Bis 721° aufwärts die mit 26·97 g Nickelpulver erhaltenen[1]), von 822 bis 1023° die Mittelwerte aus Tabelle 13. Sämtliche Zahlen sind auf 100 g Nickel, mg H_2 und 760 mm Wasserstoffdruck umgerechnet.

Tabelle 14a.

Temperatur	212	314	419	520	620	721	822	923	1023
100 g *Ni* abs. mg H_2	0·16	0·22	0·30	0·39	0·52	0·62	0·72	0·86	0·98

Es folgen die zwischen 1100 und 1400° bestimmten Werte:

Tabelle 14b.

	1123	1225	1265	1300	1327	1345	1400
30·39 g Draht *a*	1·148	1·333	—	—	1·508	—	—
48·06 g Regulus *b*	—	—	—	1·320	—	—	1·539
49·23 g Regulus *b*	—	—	1·359	—	—	1·487	—

und endlich die Absorptionszahlen für das flüssige Nickel *b*:

Tabelle 14c.

	1465°	1500°	1600°
48·06 g Nickel *b*	—	3·59	3·86
49·23 g Nickel *b*	(3·24) 3·50	3·63 3·75	3·88

Die graphische Darstellung der Resultate ist in Fig. 1 und 2 enthalten. Die Löslichkeitskurve ähnelt in ihrem Charakter der des Kupfers. Sie steigt mit schwach konvexer Biegung gegen die Temperaturachse bis zum Schmelzpunkt. Hier löst das flüssige Metall reichlich doppelt soviel wie das feste. Im flüssigen Nickel nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur weiter zu, und zwar, soweit das kurze Kurvenstück einen Schluss zulässt, noch rascher als im festen Metall.

Wenn geschmolzenes Nickel in Wasserstoff von Atmosphärendruck erstarrt, so geben je 100 g Nickel 1·9 mg Wasserstoff ab, die bei 1450° 130 ccm, d. h. etwa zwölfmal soviel Raum einnehmen wie das Metall. Daher spratzt Nickel in Wasserstoff, und die erschmolzenen Reguli haben blasige Struktur. Die beim Erkalten auf Zimmertemperatur zurückge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 345 (1909).

haltenen Wasserstoffmengen müssen verschieden ausfallen, ja nachdem Wasserstoff in den Hohlräumen eingeschlossen bleibt oder nicht. Einem in Wasserstoff festgewordenen und abgekühlten Regulus von 47·3 g wurden 1·6 ccm H_2 beim Glühen im Vakuum entzogen, ungefähr soviel, wie das Nickel bei 400° und 760 mm Wasserstoffdruck zu lösen vermag. Wenn man Nickeldraht oder Pulver in Wasserstoff glüht und erkalten lässt, so wird der Wasserstoffgehalt eher noch kleinere Beträge annehmen als in dem erwähnten Versuche.

Der hier für das feste Nickel geführte Beweis, dass die Absorption von Wasserstoff zu einer homogenen festen Lösung führt, darf auf das Eisen und Kupfer übertragen werden. Denn beide unterscheiden sich vom Nickel nur durch die zahlenmässige Verschiedenheit ihres Lösungsvermögens, und ihre Durchlässigkeit für Wasserstoff ist sicher festgestellt[1]). Auch auf andere Gasabsorptionen durch Metalle hat man ohne Zweifel die gleiche Auffassung anzuwenden, so auf Kobalt, Platin, Tantal und Wasserstoff, mit gewisser Einschränkung auf das System Palladium—Wasserstoff und vielleicht auch auf Silber und Sauerstoff.

Zusammenfassung und Schluss.

1. In der vorstehenden Abhandlung ist die Löslichkeit des Wasserstoffs in Kupfer, Eisen und Nickel für Wasserstoffdrucke bis zu $1^1/_2$ Atmosphären aufwärts und für den Temperaturbereich von 400 bis 1600° bestimmt.

2. Sind Temperatur und Druck gegeben, so ist die von der Gewichtseinheit des Metalls aufgenommene Gasmenge eindeutig bestimmt; sie ist, wie beim Nickel nachgewiesen wurde, unabhängig von der Grösse der Metalloberfläche. Die wasserstoffhaltigen Metalle sind also als wahre Lösungen aufzufassen.

3. Bei konstanter Temperatur ist die Löslichkeit in den festen und flüssigen Metallen proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck. Unter Wasserstoffdrucken von weniger als 100 mm nehmen mit fallendem Druck die absorbierten Mengen etwas rascher ab als dieser Beziehung entspricht.

4. Bei konstantem Gasdruck wächst mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Wasserstoffs. Der Schmelzpunkt ist durch eine sprungweise Zunahme des Absorptionsvermögens ausgezeichnet, und zwar löst das flüssige Metall bedeutend mehr Wasserstoff als das feste. (Flüssiges Eisen und Nickel etwa doppelt soviel, flüssiges Kupfer dreimal soviel wie das feste.) Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist im flüs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 190, 192 (1907); Ste-Claire-Deville Compt. rend. **57**, 965 (1863); **59**, 102 (1864).

sigen Kupfer grösser als im festen; das gleiche gilt wahrscheinlich auch für Nickel und Eisen. Der Übergang von α- in β-Eisen ist auf der Absorptionskurve nicht erkennbar, dagegen kennzeichnet sich die Umwandlung von β- in γ-Eisen durch eine sehr rasche, aber wahrscheinlich nicht unstetige Zunahme der Löslichkeit zwischen 850 und 900°. Der Temperaturkoeffizient ist oberhalb 900°, also für das γ-Eisen grösser als unter 850° für die α- und β-Modifikation.

5. Beim Erstarren in einer Wasserstoffatmosphäre spratzen alle drei Metalle; beim Erstarrungspunkt gibt ab:

1 Volumen	Kupfer	etwa 2 Volumina	Wasserstoff	(von	1084°	und	760 mm)
1 „	Eisen	„ 7 „	„	(„	1510	„	760 „)
1 „	Nickel	„ 12 „	„	(„	1450	„	760 „)

Die so erhaltenen Metallreguli haben blasige Struktur und können Wasserstoff in Hohlräumen zurückhalten. Werden die festen Metalle in Wasserstoff geglüht und abgekühlt, so geben sie das Gas bis auf einen ganz geringen Rest ab. Nur wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit sehr gross ist[1]), können bei hoher Temperatur absorbierte Wasserstoffmengen auch bei Zimmertemperatur erhalten bleiben. Ein gutes Beispiel dafür bilden die schönen Untersuchungen von Heyn über die Wirkung des Abschreckens auf das im Wasserstoff geglühte Eisen.

Die bei Kupfer, Eisen und Nickel beobachtete Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur ist bei Metallgaslösungen zwar der häufigere Fall, aber nicht die Regel. Für die Proportionalität von gelöster Menge und der Quadratwurzel aus dem Gasdruck bringt die vorstehende Untersuchung zu den frühern zwei neue Beispiele an den festen Lösungen des Wasserstoffs in Kupfer und Eisen. Wenn man die darüber bis jetzt vorliegenden Beobachtungen zusammenfasst, so kommt man zu dem Schluss, dass es sich hier um eine für die Metallgaslösungen charakteristische und allgemein gültige Gesetzmässigkeit handelt, deren Ursache in der besondern Natur der Metalle zu suchen ist[2]). Die Abweichungen bei geringen Gasdrucken sind zu regelmässig beobachtet worden, um für zufällig zu gelten, und sollen mit einer geeigneten Versuchsanordnung noch näher untersucht werden.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ausgeführt.

[1]) Auch wenn die Oberfläche des Metalls im Verhältnis zu seiner Masse klein ist, wird voraussichtlich mehr Wasserstoff festgehalten. Vgl. z. B. Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **76**, 562 (1873).

[2]) Vgl. besonders Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 712 (1910).

Leipzig, den 26. Juni 1911.

Über Kristallisation und Auflösung in wässeriger Lösung[1].

Von

M. Le Blanc und **W. Schmandt**.

(Eingegangen am 28. 6. 11.)

Im allgemeinen neigt man jetzt infolge einer grössern Anzahl in den letzten Jahren gewonnener experimenteller Resultate der Meinung zu, dass die Auflösung von Kristallen durch einen Diffusionsvorgang geregelt werde, wenn auch nicht verkannt werden darf, dass unter Umständen Komplikationen auftreten, wie Drucker[2]) beim Arsentrioxyd gezeigt hat. Hingegen gehen über den Kristallisationsvorgang die Meinungen noch auseinander. Während z. B. Marc[3]) aus seinen Versuchen den Schluss zieht, dass dieser langsam verläuft und nicht durch Diffusion bestimmt wird, bezweifeln C. L. Wagner[4]), sowie Tolloczko und Tokarski[5]) die Brauchbarkeit seiner Versuchsanordnung und fassen auch diesen Vorgang als einen stets durch Diffusion geregelten auf.

Der eine von uns hatte in Gemeinschaft mit Andrejew[6]) bereits vor mehrern Jahren experimentelle Messungen zur Entscheidung dieser Fragen nach einer andern Methode wie der von Marc angestellt, und dabei hatte sich für Citronensäure und Natriumchlorat ergeben, dass bei Benutzung der bekannten Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K.O.(C-c)$$

K dieselben Werte für Auflösung und Kristallisation zeigte. Eine Ausdehnung dieser Versuche auf andere Temperaturen und Kristalle erschien wünschenswert, sie wurde ausgeführt, und eine ganz kurze Mitteilung der

[1]) Unter Benutzung der gleich betitelten Dissertation von Wilfred Schmandt, Leipzig 1911.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 693 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 730 (1911) und Z. f. Elektroch. **16**, 201 (1910); **17**, 134 (1911).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 401 (1910) und Z. f. Elektroch. **17**, 125 (1911).

[5]) Berichte der Krakauer Akad. d. Wiss. Juni 1910.

[6]) Zeitschr. f. Krist. **43**, 42 (1907) und Journ. d. russ. phys.-chem Ges. **40**, 397 (1908).

Ergebnisse bereits im Winter 1910 gegeben[1]). Seitdem ist noch eine grössere Anzahl neuer Versuche angestellt worden, die das Bild, wenn auch nicht prinzipiell, so doch in Einzelheiten verschoben haben.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Die Versuchsanordnung war der von Andrejew benutzten analog: Derselbe Kristall wurde während einer genau gemessenen Zeit in Berührung mit einer über- oder untersättigten Lösung gehalten und seine Gewichtszu- oder -abnahme durch Wägung ermittelt. Die jeweilige Konzentration der Lösungen, in denen ein Rührer mit konstanter Tourenzahl lief, sowie die Konzentration der gesättigten Lösung wurden durch Analyse ermittelt. Temperatur und Stellung des (an einem Platindraht aufgehängten) Kristalls in der Lösung blieben konstant. Mit Rücksicht auf das Arbeiten mit übersättigten Lösungen, die ja hier möglichst lange in diesem Zustand erhalten werden sollten, musste eine grosse Rührgeschwindigkeit vermieden werden (nicht über 100 Umdrehungen pro Minute). Dass eine solche Rührung zur Schaffung konstanter Bedingungen genügt, geht aus den schon vorliegenden Arbeiten über Auflösungsgeschwindigkeit hervor.

Die zu untersuchenden Salze mussten sich vor allem gut übersättigen lassen und leicht analysierbar sein. Wir wählten schliesslich Kaliumsulfat, Kaliumbichromat und Natriumchlorat. Die ersten beiden Salze sind auch von Marc untersucht worden. Die Salze wurden als „rein“ bezogen und einmal umkristallisiert.

Die Ausführung der Versuche zwischen 5 und 54° geschah in einem Thermostaten, dessen Längswände zur bessern Beobachtung aus Glas bestanden. Bei 69° kam ein einfaches Emaillegefäss als Thermostat zur Verwendung. Als Versuchsgefäss (Kristallisator) diente bis 54° ein starkwandiges Becherglas (von 2 Liter Inhalt), für höhere Temperaturen ein Porzellanbecher (von 1 Liter Inhalt), bei dem allerdings eine gute Beobachtung der Versuche fortfiel. Diese Gefässe waren durch aufgeschliffene Glasplatten mit daran angebrachter Rührvorrichtung verschlossen. Der vierflügelige Rührer bestand aus Glas und reichte bis nahe zum Boden des Kristallisators. Weitere Durchbohrungen des Deckels gestatteten, die Kristalle in die Lösung zu hängen, Lösungsproben zu entnehmen, sowie ein Beckmannthermometer anzubringen. Letzteres ist unbedingt erforderlich; denn es zeigte sich, dass die Lösungen im Kristallisator stets eine etwas andere Temperatur als der Thermostat besassen. Bei höhern Temperaturen war der Deckel des

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 114 (1910).

Versuchsgefässes durch einen Korkring abgedichtet, der Rührer lief in einem Quecksilberverschluss. Der Kristallisator stand im Thermostaten vollkommen frei auf einem Messinggestell derart, dass die Badflüssigkeit (Wasser) bis nahe zum Rande reichte. Ein Motor trieb die beiden Rührer des Thermostaten sowie den des Kristallisators.

Besondere Mühe erforderte die Zucht der zu den Versuchen benötigten Kristalle in klaren, wohlausgebildeten und möglichst grossen Exemplaren. Eine für die Versuchstemperatur nicht zu stark übersättigte Lösung (der Grad der Übersättigung war event. durch Ausprobieren zu ermitteln) wurde im Versuchsgefäss in den Thermostaten gestellt; nach etwa einem Tag schied sich fast immer eine Anzahl gut ausgebildeter Kristalle ab. Bei zu stark übersättigten Lösungen fand die Ausscheidung zu schnell und zu reichlich statt, die Kristalle erreichten keine sonderliche Grösse und störten sich gegenseitig im Wachstum. Die besten Exemplare wurden ausgesucht, mit Filtrierpapier vorsichtig getrocknet und zwischen die Spitzen zweier Platindrähte gefasst, deren andere Enden in einem Glasstab eingeschmolzen waren. Die Glasstäbe mit den eingeschmolzenen Drähten waren zuvor gewogen, um stets das absolute Gewicht der Kristalle feststellen zu können.

Bei Kristallen mit gleichwertigen Flächen, zum Beispiel bei Würfeln des Natriumchlorats, ist die Art der Fassung ganz gleichgültig. Die Drähte brauchen nur an zwei einander parallelen Flächen anzugreifen, damit die Kristalle, in übersättigte Lösung gebracht, bald festwachsen. Anders gestaltet sich die Sache bei Kristallen mit verschiedenartigen Flächen. Wie schon G. Wulff[1]) seinerzeit festgestellt hat, besitzen bei ungestörtem Wachstum von mehrern an einem Kristall vorkommenden Flächen diejenigen die geringste Ausdehnung, bei welchen senkrecht zur Oberfläche die Wachstumsgeschwindigkeit am grössten ist, und umgekehrt. Die Drähte müssen also in einem solchen Fall, um rasch anzuwachsen, an den Flächen angreifen, die nur geringe Ausdehnung besitzen, zum Beispiel bei den Tafeln des Kaliumbichromats an den schmalen Seiten. Waren die Kristalle festgewachsen, so konnte der eine der beiden Drähte abgeschnitten werden.

Über die Ausbildung der Kristalle, die für die verschiedenen Temperaturen meist neu gezüchtet wurden, ist folgendes zu bemerken:

Natriumchlorat: reguläre Würfel.

Einige gelegentliche Beobachtungen über die Kristalltracht des Natriumchlorats seien eingefügt.

[1]) Zeitschr. f. Krist. **34**, 499 (1901).

Würfelförmige Kristalle dieses Salzes, die durch Auflösung stark korrodiert, bzw. abgerundet waren, zeigten in schwach übersättigter Lösung neben den Würfelflächen bald auch solche des Tetraeders, Pyramidenwürfels und des Rhombendodekaeders. Diese neu aufgetretenen Flächen verschwanden wieder, wenn der Kristall in stärker übersättigte Lösung gebracht wurde. In analoger Weise bildete sich an einem Würfel, dessen eine Ecke abgesprungen war, beim Weiterwachsen an Stelle dieser Ecke eine Tetraederfläche; aber damit nicht genug: die gleichen Tetraederflächen entstanden auch an den der verletzten entsprechenden Ecken, die vollkommen intakt geblieben waren. Alle diese Beobachtungen wurden wiederholt gemacht.

Kaliumbichromat: triklin, tafelig ausgebildet nach dem Brachypinakoid (010), ferner kamen vor: das vertikale Makropinakoid (100), die Brachydomen (011) und $(01\bar{1})$; zum Teil auch die Prismenflächen (110) und $(1\bar{1}0)$

Kaliumsulfat: rhombisch, Kristalle gestreckt nach der Achse *a*. Vorherrschend war das Brachydoma (011), ferner traten am Kristall folgende Flächen auf: Prisma (110), Brachypinakoid (010), Pyramidenflächen (111), sehr zurücktretend das Makropinakoid (100) und die Basis (001). Es traten noch pyramidale Kristalle auf, an denen Flächen des Brachydomas (011), des Prismas (110) und des Brachypinakoids (010) vorkamen.

Für die hergestellten Versuchskristalle musste die Löslichkeit ermittelt werden, das heisst diejenige Konzentration der Lösung, bei der weder Ab-, noch Zunahme stattfand. In einer auf die gewöhnliche Weise hergestellten gesättigten Lösung befanden sich die Kristalle nicht im Gleichgewicht, sondern zeigten stets eine kleine Zunahme. Es war also erforderlich, die so bereitete gesättigte Lösung vom Bodenkörper zu trennen und bei fortwährender Rührung vorsichtig so lange mit Wasser zu verdünnen, bis das Gewicht der hineingebrachten Kristalle während längerer Zeit unverändert blieb[1]. Jetzt wurden mit der Pipette mehrere Lösungsproben von 2—4 ccm entnommen, in Wägegläsern abgewogen, bei 110° eingedampft, der Rückstand bei 150° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Aus abgewogener Lösungsprobe und Salzrückstand ergab sich die in 100 g Lösung enthaltene Salzmenge. An dem angebrachten Beckmannthermometer hatte sich die Versuchstemperatur eingestellt. Dieselbe wurde notiert und musste bei den eigentlichen Versuchen stets wieder eingehalten werden.

[1] Diese Art der Löslichkeitsbestimmung ist bisher zu wenig beachtet worden. Insbesondere erscheint es nicht statthaft, sich bei derartigen Versuchen der von andern Forschern gegebenen Löslichkeitsdaten zu bedienen.

Bei der Ausführung der Versuche war es notwendig, den Kristall nach dem Herausnehmen aus der Lösung schnell von der ihm anhaftenden Mutterlauge zu befreien. Es geschah dies durch direktes und schnelles Abtrocknen mit Filtrierpapier. Dabei war zu befürchten, dass durch Verdunsten des Wassers sich mehr oder weniger Salz auf dem Kristall niederschlug, so dass das Gewicht nicht dem gesuchten entsprach. Ein solcher Fehler wird tatsächlich gemacht, lässt sich aber bei einiger Übung auf ein Minimum reduzieren. Wie blinde Versuche zeigten, betrug die Zunahme höchstens 0·3 mg bei niederer, 0·5 mg bei höherer Temperatur.

Zur Herstellung sowohl der über- als untersättigten Versuchslösungen gingen wir stets von der gesättigten Lösung aus. Nach und nach wurde durch Auflösen von abgewogenen Salzmengen, bzw. durch Zugeben abgemessener Wassermengen ein möglichst grosser Abstand vom Gleichgewicht herbeigeführt. Bei Kristallisationsversuchen musste vor jedem Versuch die heisse, übersättigte Lösung durch ein Wattefilter (um etwaige Keime und mechanische Verunreinigungen zurückzuhalten) in den gut gereinigten und ausgedämpften Kristallisator filtriert und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht werden. War letztere ungefähr erreicht, so wurde das Beckmannthermometer angebracht. Von der Bestimmung der Löslichkeit her war bekannt, welche Einstellung dieses Thermometer für die Versuche haben musste. Die Auflösungsversuche gestalteten sich viel einfacher. Die im Kristallisator befindliche Lösung brauchte nur allmählich verdünnt zu werden.

Sobald nur noch Schwankungen von wenigen Tausendstelgrad zu bemerken waren, wurden die Versuchskristalle — gewöhnlich zwei — in Abständen von einer Minute in die Lösung gebracht, und zwar stets in bestimmte Stellung zum Rührer, nach gewisser, mittels Stoppuhr genau gemessener Zeit wieder herausgenommen, sorgfältig und rasch mit Filtrierpapier getrocknet und die Gewichtsdifferenz durch Wägung ermittelt. Bei den Versuchen über 30° wurden die Kristalle in einem Trockenschrank auf die Versuchstemperatur gebracht, um ein Zerspringen zu vermeiden. Die Aufbewahrung der Kristalle geschah bei Natriumchlorat in einem kleinen Exsikkator über Schwefelsäure, bei den beiden andern Salzen im Wagekasten, da sie sich an der Luft gut hielten. Die Menge der Mutterlauge im Kristallisator war bei allen Versuchen dieselbe (1300 ccm). Die jeweilige Konzentration der Lösungen wurde vor Beginn eines jeden Versuchs, wie oben angegeben, festgestellt.

Man könnte ja a priori zweifelhaft sein, ob es nach dieser Methode, die mit ganzen Kristallen arbeitet, gelingt, konstante Versuchsbedingungen

zu schaffen, namentlich wenn die Grösse der Kristalle wechselt, denn die Strömung wird an den verschiedenen Stellen des Kristalls verschieden stark sein. Die Tatsache, dass Andrejew bei Citronensäure dieselben Konstanten nicht nur bei verschiedenen Konzentrationen für einen und denselben Kristall erhielt, sondern auch für Kristalle von wesentlich verschiedener Grösse, deren Verhältnis sogar 1 : 300 erreichte, beweist jedoch, dass die Methode bei richtiger Anwendung völlig brauchbar ist. Für den vorliegenden Zweck, der darin besteht, zunächst weiteres Material über den Verlauf des Kristallisationsvorgangs im allgemeinen zu sammeln, ist sie einfacher und bequemer als diejenige, bei welcher lediglich eine einzelne Fläche in Betracht kommt, und die andern abgedeckt werden. Für gewisse spezielle Zwecke muss man sich natürlich letzterer Methode bedienen, wie es auch bereits von Andrejew geschehen ist.

Bei dieser Sachlage muss die von Tolloczko und Tokarski (l. c.) gemachte Äusserung, dass die benutzte Methode nicht einwandsfrei sei, zurückgewiesen werden. Ihre Begründung: „denn es ist fast unmöglich, bei solcher Einstellung des Kristalls eine solche Bewegung der Flüssigkeit oder des Körpers zu erreichen, dass jede einzelne Fläche des frei rotierenden Kristalls genau in derselben Weise von dem Flüssigkeitsstrom umspült werde,“ fällt in sich selbst zusammen, weil eine solche Gleichmässigkeit des Angriffs, bzw. des Wachstums für die Brauchbarkeit der Methode garnicht erforderlich ist (vgl. auch S. 634).

Versuchsergebnisse.

Die Oberfläche wurde proportional der $^2/_3$-Potenz des mittlern Gewichts während des Versuchs gesetzt; den Proportionalitätsfaktor kann man bei geometrisch ähnlichen Kristallen, d. h. solchen, bei denen das Grössenverhältnis der einzelnen Flächen, unabhängig von der Gesamtgrösse der Oberfläche gleich bleibt, als konstant betrachten[1]). Eine gewisse Unsicherheit haftet dieser Berechnung der Oberfläche insofern an, als sich obiges Grössenverhältnis beim Wachsen oder Auflösen eines Kristalls wohl verschieben kann. Doch dürfte dieser Umstand beim Arbeiten mit demselben Kristall, wie auch die bereits vorliegenden Versuche beweisen, im allgemeinen wenig ins Gewicht fallen.

Erschwerend für die Konstanthaltung der Versuchsbedingungen wäre eine verschiedene Löslichkeit der einzelnen Flächen. Um festzustellen, ob mit derartigen Einflüssen zu rechnen ist, wurden Flächen

[1]) V. Goldschmidt und Fr. E. Wright, Neues Jahrb. f. Min. Beilageband **18**, 335 (1904).

von Kaliumbichromat- und Kaliumsulfatkristallen miteinander verglichen. Der wohlausgebildete Kristall wurde mit der zu untersuchenden Fläche auf eine Glasplatte gelegt, ein 8 mm hoher Glasring übergestülpt, dieser mit heissem Paraffin gefüllt und in dasselbe ein in einem Glasstab eingeschmolzener Platindraht getaucht. Nach dem Erkalten des Paraffins liess sich der Glasring leicht entfernen, der bis auf eine Fläche völlig eingebettete Kristall war für die Versuche leicht zu handhaben. Ein Beispiel sei hier aufgeführt:

Kaliumbichromat, 35° (Lösung ungefähr gesättigt).

Domenfläche	in 156 Minuten	+ 0·2 mg	ca. 14 qmm
Pinakoidfläche	in 157 „	+ 0·00 „	„ 29 „
Domenfläche	in 160 „	+ 0·00 „	„ 14 „
Pinakoidfläche	in 161 „	— 0·1 „	„ 29 „

Bei den andern Versuchen wurden ebenfalls nur Differenzen gefunden, die innerhalb der Versuchsfehler lagen. Daraus folgt, dass die Unterschiede in der Löslichkeit, falls man solche überhaupt annehmen darf, für die folgenden Versuche völlig vernachlässigt werden können.

Die drei genannten Salze wurden bei folgenden Temperaturen untersucht:

Kaliumsulfat bei 5, 30, 54, 68°.
Kaliumbichromat bei 5, 30, 35°.
Natriumchlorat bei 5, 20, 30, 35, 45°.

Die genaue Temperatur nebst zugehöriger Löslichkeit ist in jeder Tabelle angegeben. Wo nicht anders vermerkt ist, betrug die Rührgeschwindigkeit 50 Umdrehungen pro Minute.

a) Kaliumsulfat.

Betrachten wir zunächst die Versuche bei 5°. Um den Thermostaten auf dieser Temperatur zu halten und dabei ein Minimum von Eis und Wasser zu verbrauchen, wurde aus einem grossen, mit Überlauf versehenen Emaillegefäss, das mit viel zerkleinertem Eis und Wasser gefüllt war, mittels einer Lutherschen[1]) Pumpe Wasser von etwa 2° in schwachem Strom in den Thermostaten gebracht, der durch Eisstücke schon nahezu auf 5° abgekühlt war. Der Überschuss an Wasser floss durch einen Überlaufheber in den Eisbehälter zurück, so dass der Wasserstand des Thermostaten stets derselbe blieb. Der Thermostat wurde durch einen gewöhnlichen Thermostatenbrenner mit angeschlossenem Thermoregulator geheizt. Das geschmolzene Eis musste dauernd ersetzt werden.

[1]) Chemiker-Ztg. **32**, 267 (1908).

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, verlief bei 5° die Auflösung regelmässig, nur die Werte der Konstanten für die verdünnteste Lösung waren etwas zu klein, eine Erscheinung, auf die wir mitunter stossen werden. Die Werte von K' für die Kristallisation stiegen hingegen erheblich mit steigender Übersättigung an. Da der höchste Wert dem Mittelwert für die Auflösung sehr nahe kam, so erschien es möglich, dass eine Temperaturerhöhung eine Gleichheit beider Konstanten herbeiführen könnte. Tabelle 2 mit Versuchen bei 30° beweist, dass dies nicht der Fall war. Die Kristallisationskonstante zeigte wiederum im Gegensatz zur Auflösungskonstanten einen ausgeprägten Gang und blieb wesentlich hinter letzterer znrück. Hingegen war bei diesem Versuch ausnahmsweise die nach einer Gleichung 2. Ordnung berechnete Konstante ohne Gang.

Tabelle 1.

Versuche mit K_2SO_4 bei 4·78°.

Löslichkeit: 7·82 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
XI/6	*D*	148·7	21·4	18	0·041	+ 1·49	0·027
	M	370·7	20·8	10	0·040		0·027
XI/5	*A*	490·8	26·3	16	0·026	+ 1·28	0·020
	M	327·7	22·5	15	0·031		0·024
XI/4	*A*	464·2	26·6	22	0·020	+ 1·01	0·020
	M	397·2	30·5	27	0·020		0·020
XI/3	*A*	413·1	51·1	60	0·015	+ 0·79	0·019
	M	354·0	43·2	60	0·014		0·018
XI/2	*A*	388·2	24·9	60	0·008	+ 0·49	0·016
	M	332·1	21·9	60	0·007		0·015
			b) Auflösung.				
XI/8	*D*	167·2	8·1	20	0·014	— 0·59	0·023
	M	387·2	13·2	20	0·013		0·021
XI/9	*D*	159·1	13·3	20	0·023	— 0·79	0·030
	M	374·1	17·8	18	0·019		0·025
XI/10	*D*	145·8	9·4	10	0·035	— 1·03	0·034
	M	356·3	14·0	10	0·028		0·027
XI/11	*D*	136·4	7·0	7	0·039	— 1·33	0·029
	M	342·3	18·5	10	0·039		0·029

Tabelle 2.

Versuche mit K_2SO_4 bei 30·05°.

Löslichkeit: 11·43 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C-C_0$ in %	K' 1. Ordg.	K' 2. Ordg.
			a) Kristallisation.					
VII/5	*M*	217·1	45·1	20	0·058	+ 1·54	0·038	0·025
	A	128·0	34·7	20	0·063		0·041	0·026
VII/4	*M*	167·7	49·4	40	0·037	+ 1·20	0·031	0·026
	A	91·6	36·4	40	0·040		0·033	0·028
VII/3	*M*	138·5	29·2	60	0·017	+ 0·70	0·024	0·035
	A	74·2	17·4	60	0·015		0·022	0·031
VII/1	*M*	99·2	8·3	50	0·008	+ 0·50	0·015	0·030
	J	308·8	9·2	30	0·007		0·013	0·027
VII/2	*M*	120·5	18·0	100	0·007	+ 0·47	0·015	0·032
	A	64·6	9·6	100	0·006		0·012	0·026
			b) Auflösung.					
VII/7	*M*	244·5	16·7	25	0·018	— 0·26	0·067	
	A	149·2	15·2	30	0·019		0·072	
VII/6	*M*	262·2	17·7	23	0·019	— 0·28	0·069	
	A	162·7	13·5	24	0·019		0·069	
VII/8	*M*	227·8	26·2	22	0·033	— 0·49	0·068	
	A	134·0	23·6	25	0·038		0·078	
VII/9	*M*	201·6	34·8	22	0·049	— 0·75	0·065	
	A	110·4	18·2	15	0·056		0·074	
VII/10	*M*	166·8	39·9	20	0·072	— 1·04	0·069	
	A	92·2	21·6	15	0·077		0·074	

Auch eine weitere Steigerung der Temperatur auf 54 und 69° (Tabelle 3 und 4) änderte nichts an der Erscheinung. Die letztern Versuche waren nur unter erheblichen Schwierigkeiten ausführbar, auch zersprangen hierbei zwei Kristalle und mussten durch neue ersetzt werden.

Tabelle 3.

Versuche mit K_2SO_4 bei 54·20°.

Löslichkeit: 14·77 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C-C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
VIII/5	*A*	308·1	82·0	15	0·110	+ 1·56	0·071
	M	324·3	84·0	15	0·109		0·070
VIII/2	*A*	204·9	52·4	22	0·063	+ 1·01	0·063
	M	217·6	49·2	20	0·063		0·063

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
VIII/1	*A*	110·4	94·5	75	0·043	+ 0·82	0·053
	M	126·9	90·7	61	0·048		0·059
VIII/3	*A*	257·3	38·4	59	0·015	+ 0·44	0·035
	M	266·8	42·5	59	0·017		0·038
VIII/4	*A*	295·7	12·4	100	0·0028	+ 0·21	0·013
	M	309·3	15·0	100	0·0032		0·015
			b) Auflösung.				
VIII/12	*A*	301·1	15·9	15	0·024	— 0·34	0·071
	M	248·7	13·4	15	0·023		0·068
VIII/9	*J*	559·8	41·6	15	0·042	— 0·56	0·075
	M	366·8	39·1	16	0·049		0·088
VIII/7	*A*	601·0	41·2	10	0·059	— 0·80	0·074
	M	408·3	41·5	11	0·071		0·089
VIII/10	*A*	366·5	31·2	7	0·090	— 1·06	0·085
	M	327·7	24·0	6	0·086		0·081
VIII/11	*A*	335·3	34·2	6	0·122	— 1·50	0·082
	M	303·7	55·0	11	0·118		0·079

Tabelle 4.

Versuche mit K_2SO_4 bei 68·90°.

Löslichkeit: 16·40 g Salz in 100 g Lösung.

a) Kristallisation.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
XII/2	*J*	192·1	37·5	10	0·106	+ 0·91	0·116
	D	231·5	114·6	20	0·131		0·144
XII/3	*J*	229·6	104·9	40	0·061	+ 0·84	0·073
	D	346·1	81·4	20	0·077		0·091
XII/1	*J*	135·3	56·8	40	0·048	+ 0·69	0·069
	D	129·0	102·5	60	0·054		0·078
XII/4	*J*	334·5	50·1	30	0·033	+ 0·52	0·064
	D	427·5	88·3	40	0·037		0·070
			b) Auflösung.				
XII/8	*M*	369·4	40·8	10	0·082	— 0·50	0·165
	E	426·3	44·5	10	0·081		0·163
XII/9	*D*	485·1	44·0	6	0·123	— 0·72	0·170
	E	381·8	30·7	6	0·120		0·167

b) Kaliumbichromat.

Tabelle 5, 6 und 7 lassen ersehen, dass die Verhältnisse bei diesem Salz denen bei K_2SO_4 ganz analog sind. Die Kristallisationskonstante

zeigte gegenüber der Auflösungskonstanten, welche befriedigende Konstanz aufwies, einen ausgesprochenen Gang und erreichte nicht ihren Wert trotz einer Temperatursteigerung von 30°.

Tabelle 5.

Versuche mit $K_2Cr_2O_7$ bei 4·81°.

Löslichkeit: 5·52 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
IX/11	*O*	1385·8	44·2	13	0·027	+ 1·43	0·019
	L	383·4	21·0	14	0·028		0·020
IX/12	*O*	1430·0	50·3	22	0·018	+ 1·04	0·017
	L	404·4	30·4	30	0·018		0·017
IX/13	*O*	1480·3	66·3	44	0·012	+ 0·77	0·015
	L	434·8	27·8	40	0·012		0·015
IX/14	*O*	1546·6	48·6	67	0·0054	+ 0·49	0·011
	L	462·6	24·7	70	0·0058		0·012
IX/9	*O*	1351·0	34·8	60	0·0047	+ 0·43	0·011
	L	366·6	16·7	60	0·0053		0·012
			b) Auflösung.				
IX/2	*O*	1609·1	25·2	24	0·009	— 0·41	0·023
	L	542·5	15·6	20	0·010		0·024
IX/4	*O*	1555·4	52·2	24	0·022	— 0·74	0·030
	L	502·9	30·5	18	0·021		0·028
IX/5	*O*	1503·2	36·9	14	0·028	— 1·07	0·027
	L	472·4	22·1	10	0·027		0·025
IX/6	*O*	1466·3	41·2	14	0·032	— 1·31	0·025
	L	450·3	24·9	10	0·031		0·024
IX/7	*O*	1425·1	40·6	13	0·040	— 1·56	0·026
	L	425·4	32·0	8	0·045		0·029
IX/8	*O*	1385·5	34·5	10	0·047	— 1·77	0·026
	L	393·4	26·8	6	0·051		0·029

Tabelle 6.

Versuche mit $K_2Cr_2O_7$ bei 30·10°[1]).

Löslichkeit: 15·17 g Salz in 100 g Lösung.

			a) Kristallisation.				
XVI/4	*E*	560·0	37·2	9	0·059	+ 1·43	0·042
	W	2001·5	71·8	7	0·064		0·045

[1]) In einer frühern bei 30° ausgeführten Reihe schienen die Unterschiede zwischen Auflösungs- und Kristallisationskonstanten völlig zu verschwinden. Dem

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff.-in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
XVI/3	*E*	506·2	53·8	21	0·039	+ 1·00	0·039
	W	1902·4	99·1	18	0·035		0·035
XVI/2	*E*	479·1	27·1	19	0·023	+ 0·62	0·037
	W	1849·9	52·5	16	0·022		0·035
XVI/1	*E*	433·8	45·3	64	0·012	+ 0·36	0·033
	W	1749·1	100·8	65	0·010		0·029
			b) Auflösung.				
XVI/6	*E*	589·4	19·2	12	0·023	— 0·39	0·059
	W	2058·2	34·3	10	0·021		0·055
XVI/7	*E*	570·2	33·0	10	0·049	— 0·65	0·075
	W	2023·9	68·6	10	0·043		0·067
XVI/8	*E*	537·2	48·1	10	0·075	— 0·88	0·085
	W	1955·3	63·3	7	0·058		0·066
XVI/9	*E*	498·1	42·3	8	0·088	— 1·07	0·082
	W	1892·0	103·6	10	0·069		0·065

Tabelle 7.

Versuche mit $K_2Cr_2O_7$ bei 35·33°.

Löslichkeit: 17·77 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff.-in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
XIV/19	*E*	306·2	71·7	23	0·064	+ 1·25	0·051
	W	1529·3	217·8	24	0·065		0·052
XIV/18	*E*	234·1	72·1	46	0·038	+ 0·91	0·041
	W	1304·4	224·9	48	0·037		0·041
XIV/20	*E*	377·9	15·0	19	0·015	+ 0·50	0·029
	W	1747·1	31·5	12	0·018		0·036
XIV/17	*E*	213·2	21·0	40	0·014	+ 0·43	0·034
	W	1249·0	55·8	30	0·016		0·037
			b) Auflösung.				
XIV/21	*E*	582·6	17·1	10	0·025	— 0·36	0·069
	W	2174·6	44·0	11	0·024		0·067
XIV/22	*E*	538·6	18·5	6	0·047	— 0·59	0·080
	W	2090·7	44·9	6	0·046		0·078

entsprach die Bemerkung in der kleinen Notiz in der Zeitschr. f. Elektrochem. (loc. cit.). Es ergab sich dann später, dass dieses Resultat nur zufällig infolge einer ungenauen, falscher Weise gegen einen Bodenkörper von fein kristallinem Salz ausgeführten Löslichkeitsbestimmung erhalten war. Obiger Versuch ist mit derselben Lösung nach längerer Zeit ausgeführt und mit der richtigen Löslichkeit berechnet worden.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff.-in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
XIV/23	*O*	1695·6	37.5	5	0·053	— 0·81	0·066
	W	1995·3	43·6	5	0·055		0·068
XIV/24	*O*	1658·1	50·6	5	0·073	— 1·01	0·072
	W	1888·6	62·0	5	0·082		0·081

c) Natriumchlorat.

Dieses Salz wurde nur verwandt, wenn es lediglich Würfelflächen zeigte. Wir haben es also hier mit besonders einfachen Verhältnissen zu tun, und diese kamen auch insofern selbst bei den Versuchen bei 5° (Tabelle 8) zum Ausdruck, als die Kristallisationskonstante keinen Gang mehr zeigte. Allerdings blieb ihr Wert noch wesentlich hinter dem der Auflösungskonstanten zurück. Wir gehen darauf später ein. Bei 20° (Tabelle 9) dasselbe Bild, nur waren die Werte der beiden Konstanten deutlich näher gerückt, und bei 30° (Tabelle 10) fielen sie tatsächlich zusammen. Die Zusammenstellung in Tabelle 11 lässt den Einfluss der Temperatursteigerung auf die Annäherung beider Vorgänge deutlich erkennen.

Tabelle 8.

Versuche mit $NaClO_3$ bei 4·78°.

Löslichkeit: 45·47 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
X/7	*C*	2805·5	128·5	17	0·037	+ 1·32	0·028
	D	1361·9	85·8	18	0·038		0·029
X/6	*C*	2699·2	106·3	20	0·027	+ 1·07	0·025
	D	1282·7	79·2	22	0·030		0·028
X/5	*C*	2620·8	78·4	22	0·021	+ 0·77	0·027
	D	1224·4	58·3	23	0·022		0·028
X/4	*C*	2541·6	79·2	30	0·014	+ 0·54	0·026
	D	1157·7	66·7	40	0·015		0·028
			b) Auflösung.				
X/11	*C*	2904·8	71·9	17	0·021	— 0·49	0·043
	D	1416·3	42·9	18	0·019		0·039
X/12	*C*	2832·9	58·3	9	0·033	— 0·74	0·044
	D	1373·4	40·9	10	0·033		0·045

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
X/13	*C*	2774·6	99·2	10	0·051	— 1·18	0·043
	D	1332·5	61·3	10	0·051		0·044
X/14	*C*	2675·4	113·9	10	0·060	— 1·38	0·043
	D	1271·2	73·5	10	0·064		0·046

Tabelle 9.

Versuche mit $NaClO_3$ bei 19·85°.

Löslichkeit: 48·91 g Salz in 100 g Lösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
III/1	*C*	1798·2	191·8	12	0·104	+ 1·69	0·062
	D	719·8	119·5	12	0·115		0·068
III/3	*C*	2167·1	195·3	11	0·103	+ 1·69	0·061
	D	948·4	114·7	11	0·104		0·061
III/12	*C*	2090·0	131·9	10	0·079	+ 1·34	0·059
	D	896·5	86·5	11	0·082		0·061
III/11	*C*	1906·9	183·1	18	0·064	+ 1·10	0·058
	D	787·2	109·3	18	0·068		0·062
III/13	*C*	2221·9	229·9	30	0·044	+ 0·78	0·056
	D	983·0	145·8	30	0·047		0·060

b) Auflösung.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
III/7	*C*	2165·8	78·7	20	0·024	— 0·29	0·081
	D	941·6	46·6	20	0·025		0·084
III/8	*C*	2087·1	66·4	10	0·041	— 0·51	0·081
	D	895·3	38·5	10	0·042		0·083
III/9	*C*	2020·7	57·5	6	0·061	— 0·83	0·073
	D	856·5	35·7	6	0·067		0·081
III/10	*C*	1963·2	56·3	6	0·061	— 0·83	0·073
	D	820·8	33·6	6	0·065		0·078

Tabelle 10.

Versuche mit $NaClO_3$ bei 30·05°.

Löslichkeit: 51·22 g Salz in 100 g Lösung.

a) Kristallisation.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
VI/13	*C*	2413·5	117·0	8	0·080	+ 0·92	0·087
	D	1956·2	102·4	8	0·080		0·087
VI/12	*C*	2312·9	101·0	10	0·057	+ 0·67	0·085
	D	1867·0	89·6	10	0·058		0·087
VI/11	*C*	2223·0	89·9	10	0·052	+ 0·62	0·084
	D	1789·0	78·0	10	0·052		0·084
VI/9	*C*	2105·0	62·9	13	0·029	+ 0·33	0·088
	D	1692·9	53·5	14	0·027		0·081

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			b) Auflösung.				
VI/1	*C*	2463·8	94·8	20	0·026	— 0·31	0·085
	D	2003·1	78·2	20	0·025		0·080
VI/4	*C*	2278·3	45·7	10	0·027	— 0·32	0·083
	D	1840·2	39·9	10	0·027		0·084
VI/5	*C*	2232·6	46·3	5	0·055	— 0·62	0·088
	D	1800·3	35·6	5	0·048		0·078
VI/6	*C*	2186·3	44·6	5	0·053	— 0·62	0·086
	D	1764·7	36·8	5	0·051		0·082

Tabelle 11.

Temperatur	Bezeichnung der Kristalle	Kristallisation K'	Auflösung K'	Differenz in %
5°	*C*	0·027	0·043	59
	D	0·028	0·044	57
20°	*C*	0·059	0·077	30
	D	0·062	0·082	32
30°	*C*	0·086	0·086	0
	D	0·086	0·081	— 6

Sehr überraschend war es, dass Versuche, die nach längerer Zeit ebenfalls bei 30° unternommen wurden, ein abweichendes Ergebnis hatten: von ziemlichen Schwankungen abgesehen, lagen die Werte für beide Vorgänge auseinander. Der Mittelwert von K' für das Wachstum war 78, für die Auflösung 105. Die verwendete Lösung hatte längere Zeit gestanden, und es liessen sich Spuren von unterchloriger Säure nachweisen. Man kommt zu der Vermutung, dass durch Zersetzungsprodukte oder andere Verunreinigungen die K. G. vermindert worden ist.

Eine zweite Wiederholung bei gleicher Kristallstellung zum Rührer usw., so dass diese Versuchsreihe mit der vorigen völlig vergleichbar war, jedoch mit frischer Salzlösung ergab schöne konstante Werte. Der Mittelwert von K' für die Auflösung war der gleiche wie zuvor, nämlich 105; der für die Kristallisation war höher als zuvor, 90, erreichte aber noch nicht den für die Auflösung.

Eine Temperatursteigerung um 5·1° auf 35·10° machte die Konstanten praktisch völlig gleich; der Mittelwert von K' bei der Auflösung war 109, bei der Kristallisation 106·5. Die Tatsache, dass früher die Gleichheit schon bei 30°, jetzt erst bei 35° erzielt wurde, zeigt wieder von der Empfindlichkeit der K. G. gegenüber Einflüssen, die man kaum

zu kontrollieren imstande ist. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Polarisationsmessungen, bei denen die Höhe der Polarisation von der Geschwindigkeit bestimmter an der Elektrode sich abspielender Vorgänge abhängt; auch dort ist die Reproduzierbarkeit der Messungen nur innerhalb bestimmter Grenzen möglich[1]).

Es war nun von Interesse, zuzusehen, ob nicht eine erhöhte Rührgeschwindigkeit bei Konstanthaltung der übrigen Versuchsbedingungen die beiden Konstanten wieder voneinander entfernen würde. Dies war, wie Tabelle 12 lehrt, der Fall. K' stieg für die Auflösung auf 183 im Mittel, für die Kristallisation nur auf 142.

Eine Erhöhung der Temperatur näherte, wie zu erwarten, bei konstant erhaltener hoher Rührgeschwindigkeit das Verhältnis der Konstantenwerte wieder der Eins: die Mittelwerte waren 261 und 236 (Tabelle 13).

Tabelle 12.

Versuche mit $NaClO_3$ bei 35·10°.

Löslichkeit: 52·36 g Salz in 100 g Lösung. Rührung 100 U pro Min.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
	T	261·9	24·4	4	0·145		0·148
XXIII/5	U	392·9	42·0	5	0·151	+ 0·98	0·154
	V	268·8	41·4	6	0·158		0·161
	T	236·4	25·5	6	0·107		0·134
XXIII/4	U	360·9	32·0	6	0·102	+ 0·80	0·128
	V	243·6	25·2	6	0·104		0·130
	T	286·3	45·7	10	0·099		0·145
XXIII/6	U	434·9	66·1	10	0·110	+ 0·69	0·159
	V	310·2	48·0	10	0·099		0·145
	T	214·4	22·0	10	0·059		0·121
XXIII/3	U	338·0	22·9	8	0·058	+ 0·49	0·118
	V	222·9	20·7	8	0·069		0·140
	T	332·0	47·6	15	0·063		0·150
XXIII/7	U	501·0	69·8	16	0·066	+ 0·42	0·157
	V	358·2	54·3	15	0·068		0·163
	T	195·0	19·4	11	0·051		0·127
XXIII/2	U	311·2	26·8	11	0·052	+ 0·40	0·129
	V	201·2	21·7	11	0·055		0·137

[1]) Abhandl. d. Deutschen Bunsen-Ges. Nr. 3. Die elektromot. Kr. d. Polarisation von M. Le Blanc. 1910.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			b) Auflösung.				
	T	359·4	13·7	4	0·069		0·176
XXIII/9	*U*	543·4	17·2	4	0·065	— 0·39	0·167
	V	391·4	16·6	4	0·079		0·202
	T	379·6	20·2	4	0·098		0·192
XXIII/8	*U*	570·8	27·4	4	0·101	— 0·51	0·198
	V	412·5	21·1	4	0·097		0·190
	T	345·7	21·7	4	0·113		0·185
XXIII/10	*U*	526·2	30·7	4	0·120	— 0·61	0·197
	V	374·8	22·1	4	0·109		0·178
	T	324·0	30·8	4	0·169		0·192
XXIII/11	*U*	495·5	36·8	4	0·151	— 0·88	0·171
	V	352·7	28·2	4	0·145		0·165
	T	293·2	32·1	4	0·189		0·164
XXIII/12	*U*	458·7	46·0	4	0·200	— 1·15	0·174
	V	324·5	40·5	4	0·224		0·195

Tabelle 13.

Versuche mit $NaClO_3$ bei 44·72°.

Löslichkeit: 54·50 g Salz in 100 g Lösung. Rührung 100 U. pro Min.

Reihe u. Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Kristalle	Kr.-Gew. vor Versuch in mg	Gew.-Diff. in mg	Versuchsdauer in Min.	Änderung pro Min. pro Flächeneinheit	$C - C_0$ in %	K'
			a) Kristallisation.				
XXV/2	*V*	295·7	44·4	4	0·238	+ 1·09	0·219
	U	1018·4	152·4	5	0·287		0·263
XXV/4	*V*	390·2	78·4	8	0·172	+ 0·77	0·224
	U	1254·6	148·7	6	0·205		0·266
XXV/5	*V*	468·6	111·2	12	0·143	+ 0·62	0·230
	U	1400·8	252·4	13	0·146		0·236
XXV/3	*V*	340·1	50·1	8	0·123	+ 0·53	0·231
	U	1170·8	83·8	6	0·123		0·232
XXV/1	*V*	260·8	34·9	12	0·068	+ 0·35	(0·194)
	U	357·0	64·7	15	0·081		0·231
			b) Auflösung.				
XXV/8	*V*	449·8	31·1	6	0·091	— 0·33	0·274
	U	1379·0	67·0	6	0·092		0·278
XXV/6	*V*	579·7	42·6	5	0·126	— 0·51	0·246
	U	1651·1	89·4	5	0·130		0·256
XXV/7	*V*	537·1	43·3	5	0·135	— 0·59	0·228
	U	1561·7	98·8	5	0·150		0·254
XXV/9	*V*	374·4	34·6	4	0·172	— 0·62	0·277
	U	1223·4	76·0	4	0·170		0·274

Diskussion der Ergebnisse und theoretische Betrachtungen.

Die Versuche mit Kaliumsulfat und Kaliumbichromat haben in Übereinstimmung mit Marc (loc. cit.) erwiesen, dass der Kristallisationsvorgang nicht durch die Diffusion geregelt wird. Marc verwendet hohe Rührgeschwindigkeit, infolgedessen ist auch bei ihm das Verhältnis $\frac{A.G.}{K.G.}$ erheblich grösser als bei uns, die wir wesentlich langsamer rühren. In guter Übereinstimmung damit haben wir speziell beim Natriumchlorat zeigen können, wie durch erhöhte Rührgeschwindigkeit die Gleichheit der Konstanten wieder beseitigt wird.

Die Versuche mit Natriumchlorat bieten insofern besonderes Interesse, als hier ein Fall vorliegt, bei dem Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit einander nahe gleich sind, und nach Belieben die eine oder die andere vorherrschend gemacht werden kann. Wenigstens erscheint diese Auffassung als die einfachste Deutung der Tatsachen. Gewöhnlich haben wir es mit den beiden Grenzfällen zu tun: die Reaktionsgeschwindigkeit ist gross gegen die Diffusionsgeschwindigkeit oder umgekehrt, ja Bodenstein[1]) neigt sogar zu der Ansicht, dass wir einen Mittelfall kaum werden realisieren können.

Auf das vorliegende Problem übertragen, heisst dies, dass im ersten Falle die Gleichgewichtseinstellung zwischen der flüssigen und der festen Phase praktisch unendlich schnell geschieht, in der adhärierenden Schicht die Konzentration der gesättigten Lösung vorhanden und K. G. gleich A. G. ist, wenn letztere, was wir annehmen wollen, ebenfalls durch den Diffusionsvorgang massgebend bestimmt wird. Im zweiten Fall muss man stets in der adhärierenden Schicht praktisch die Konzentration der vorhandenen Lösung annehmen, K. G. muss stets kleiner als A. G. sein, und eine Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit kann nicht zum Ausdruck kommen. Hingegen dürfte der Grad der Übersättigung in einer dem Massenwirkungsgesetz entsprechenden Form von Einfluss sein. Hierbei ist allerdings die Frage aufzuwerfen, ob wir es in dem vorliegenden Falle wie bei den sogenannten heterogenen Gaskatalysen mit einer Reaktion zu tun haben, die sich in einem homogenen Medium (der adsorbierten Schicht) abspielt. Man könnte sich von der Reaktion zunächst einmal Rechenschaft geben, indem man etwa annimmt, dass neben den Molekeln von gewöhnlicher Grösse einige wenige hochkomplexe „Kristallmolekeln" vorhanden sind, welche sich allein anlagern; diese Anlagerung, d. h. der Übertritt aus der flüssigen in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 31 (1910).

die feste Phase, könnte unendlich schnell geschehen, und lediglich die Nachbildung der Kristallmolekeln aus den einfachern langsam vor sich gehen. Es ist dann aber nicht zu verstehen, weshalb bei der Auflösung in solchen Fällen nicht ebenfalls die langsame Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt. Wir entfernen uns in beiden Fällen durch Konzentrationsänderung des einen Bestandteils nur wenig vom Gleichgewicht, und die Reaktion müsste, wenn sie in der einen Richtung langsam verläuft, dasselbe auch in der andern Richtung tun.

Wir können uns aber in anderer Weise helfen: Wir nehmen plausibler Weise an, dass sich nur die richtig orientierten Kristallmolekeln anlagern, d. h. aus der adsorbierten in die feste Phase, und zwar mit grosser Geschwindigkeit übergehen, dass aber der Vorgang der Orientierung in der adsorbierten Schicht mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die endlich und abhängig von der Orientierungskraft der betreffenden Kristallfläche ist. Da bei der Auflösung eine Orientierung nicht nötig ist, wird der in manchen Fällen verschiedene Verlauf von Auflösung und Kristallisation verständlich. Wir kommen also mit der Annahme, dass die langsame Reaktion sich in einer homogenen Schicht abspielt, durch, wenn auch anderseits die Auffassung ebenfalls als annehmbar erachtet werden muss, nach der die langsame Reaktion in dem langsamen Übergang der in der flüssigen Schicht orientierten Molekeln in die feste Phase gesehen wird, und die Reaktion als wirklich heterogen erscheint.

Nun, welcher Auffassung wir auch den Vorzug geben, nach welcher Ordnung der Vorgang der Orientierung, bzw. Anlagerung verläuft, ist a priori nicht abzusehen.

Dies leitet uns über zu der Beobachtung, dass für niedrige Temperaturen bei Natriumchlorat die Konstanten für A. G. und K. G. zwar ungleich, aber beide ohne Gang, also wirklich konstant sind, was bei den beiden andern Salzen nicht der Fall war. Man kann dies so deuten, dass der Orientierungsvorgang lediglich beim Chlorat analog wie der Diffusionsgang nach der ersten Ordnung verläuft. A. G. und K. G. sind beim Chlorat nicht sehr ungleich, und so dürfte sich der Vorgang folgendermassen abspielen. Da die Orientierung der Kristallmolekeln in der adsorbierten Schicht zu langsam erfolgt, wird beim Wachsen des Kristalls auch die unmittelbar anliegende Schicht stets einen gewissen Grad der Übersättigung besitzen; die Orientierungsgeschwindigkeit nimmt aber mit steigender Übersättigung dieser Schicht zu, die Diffusionsgeschwindigkeit ab, und schliesslich stellt sich ein stationärer Zustand ein, derart, dass bei einer bestimmten, in dieser Schicht vorhandenen

Konzentration C' genau soviel Salz zudiffundiert, wie sich auf dem Kristall abscheidet. Nun ist der Diffusionsvorgang massgebend für die K. G. geworden, und wir müssten bei Kenntnis von $C - C'$ (C = Lösungskonzentration) eine Konstante berechnen können, die der A. G. gleich ist. Die bei unserer Berechnung eingeführte und durch Analyse ermittelte Differenz $C - C_0$ (C_0 = Sättigungskonzentration) ist dann überhaupt nicht vorhanden, sondern obige geringere $C - C'$. Daher fallen bei der üblichen Berechnung die Werte für K' zu klein aus.

Ganz instruktiv ist es, umgekehrt zu verfahren und die Gleichheit von K. G. und A. G. anzunehmen, dann wird natürlich das jeweilige C', d. h. die wirklich am Kristall vorhandene Übersättigung berechenbar. In folgender Tabelle ist die Rechnung auf Grundlage der Tabelle 8, wobei $K' = 0{\cdot}044$ gesetzt wurde, ausgeführt worden.

Tabelle 14.

Versuch	Angenommene Werte für $C - C_0$ in %	Neu berechnete Werte für $C - C'$ in %	In der Schicht vorhandene Übersättigung C' in %	Verhältnis $\frac{C - C_0}{C'}$
X/7	1·32	0·86	0·46	2·87
X/6	1·07	0·70	0·37	2·74
X/5	0·77	0·51	0·26	2·85
X/4	0·54	0·35	0·19	2·70

Von dieser Anschauung ausgehend, nimmt dann, wie die letzte Reihe zeigt, die Konzentration C' proportional mit der Übersättigung der Lösung $C - C_0$ zu. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn der Orientierungsvorgang selbst nach der ersten Ordnung verläuft.

Merkwürdig erscheint beim Vergleich der K' für A. G. und K. G., dass der Temperatureinfluss sich nur bei Chlorat deutlich geltend macht. Bei den andern beiden Salzen ist der Unterschied der Konstanten bei niedriger Temperatur keineswegs grösser als bei Chlorat, und doch wird nur bei letzterm völlig Gleichheit erreicht.

Der Grund hierfür dürfte, abgesehen von der individuellen Natur der Salze, zum Teil wenigstens in dem verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit zu suchen sein. Bei Kaliumsulfat wächst bei Temperaturerhöhung von 5 auf 30° die Löslichkeit nahezu auf das $1^1/_2$fache, bei Kaliumbichromat fast auf das Doppelte, bei Natriumchlorat nur um 12—13 %. Der Grad der Zähigkeit, der auf die Geschwindigkeit der Orientierung sicherlich von Einfluss ist, nimmt also in den beiden ersten Fällen infolge der starken Konzentrationserhöhung wesentlich weniger ab als im letzten.

Im übrigen ist die Tatsache des völlig verschiedenen Verhaltens

von Chlorat einerseits und Sulfat und Bichromat anderseits ein ausgezeichneter Beweis für die Zuverlässigkeit der Methode. Es ist in Aussicht genommen, bei Sulfat und Bichromat einzelne Flächen zu untersuchen, um zu erfahren, ob sich dann die Verhältnisse einfacher gestalten oder die gleichen bleiben.

Da unsere und die Marcsche Methode bei Sulfat und Bichromat insofern zum gleichen Ergebnis geführt haben, dass nämlich A. G. und K. G. verschieden sind, so dürfte ein weiterer Zweifel an dieser Tatsache wohl kaum berechtigt sein, und selbst wenn die Behauptung von Tolloczko und Tokarski (loc. cit.) richtig ist, dass für zwei untersuchte Kristallflächen des Kupfersulfats alle A. G. und K. G. untereinander gleich sind, was, nebenbei gesagt, aus den gegebenen Daten keineswegs einwandsfrei hervorgeht, so ist dies ganz irrelevant. Denn dass sie in einzelnen Fällen gleich sind, geht ja bereits aus den Versuchen mit Citronensäure und Natriumchlorat hervor, es interessiert jetzt zunächst nur die Tatsache, dass sie nicht in allen Fällen gleich sind.

Herr Wagner (loc. cit.) will etwaige Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit dadurch erklären, dass bei den Kristallen eine Störung der kristallographischen Orientierung erfolgt und infolgedessen, da die Dicke der Diffusionsschicht auch bei gleicher Rührgeschwindigkeit je nach der Natur der Kristallfläche variiert, die Versuche nicht mehr vergleichbar sind. Abgesehen von der ganz willkürlichen Annahme, dass die Dicke der Diffusionsschicht in erheblichem Grade von der Art der Kristallfläche abhängig sein soll, versagt diese Erklärung beim Natriumchlorat, bei dem wir es bei Auflösung und Wachstum nur mit einer einzigen Fläche zu tun haben und dennoch bei niedrigen Temperaturen Ungleichheit der beiden Vorgänge finden.

Schliesslich seien noch einige Bemerkungen über die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Kristallflächen gemacht. Dass eine solche anzunehmen ist, erscheint a priori wahrscheinlich, und es liegt kein Grund vor, der dagegen spricht. Ritzel[1]) hat das neuerdings völlig sachgemäss betont. Eine andere Frage ist die des experimentellen Nachweises. Der eine von uns hat sich schon vor mehrern Jahren in Gemeinschaft mit Andrejew damit beschäftigt und darüber kurz in einem Vortrage auf der Dresdener Naturforscherversammlung 1907 berichtet[2]). Es wurden zwei Methoden in Anwendung gebracht.

---

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. **49**, 189 (1911).

[2]) In dem Vortrage wurde gemäss den damals vorliegenden Erfahrungen davon ausgegangen, dass wahrscheinlich Wachstums- und Auflösungsvorgang in gleicher

Einmal wurde aus der mit dem Wechsel der Konzentration der Lösung sich ändernden Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit ein Rückschluss auf die verschiedene Löslichkeit zu ziehen versucht. Geht man davon aus, dass K' für die beiden zu vergleichenden Flächen gleich ist, so wird in stärker über-, bzw. untersättigten Lösungen, in denen sich allein die beiden Flächen — die andern Kristallflächen seien abgedeckt — unter gleichen Verhältnissen befinden, $\frac{dx}{dt}$ bezogen auf die gleiche Oberfläche in beiden Fällen gleich sein, denn für die eine Fläche gilt $\frac{dx}{dt} = K'(C - C_0)$, für die andere $\frac{dx}{dt} = K'(C - C_0')$, und der geringe Unterschied zwischen C_0 und C_0' kommt bei einem verhältnismässig hohen Werte von $C - C_0'$, bzw. $C - C_0$ nicht in Betracht. Anders wird dies bei kleinern Werten dieser Grössen, und mit fallender Über- bzw. Untersättigung müssen die *K. G.* bzw. *A. G.* der beiden Flächen immer mehr auseinander gehen.

Andrejew hat später eine ausführliche Versuchsreihe publiziert, die er mit der Prismen- und der Pinakoidfläche des α-Chlordinitrobenzols in ätherischer Lösung vorgenommen hat. Zunächst überzeugt er sich, ob in stärker über-, bzw. untersättigter Lösung K' für beide Flächen denselben Wert hat bei Kristallisation, bzw. Auflösung. Er nimmt sie als gleich an, indem er einen gewissen, nicht wesentlichen Unterschied, den er findet, auf äussere Umstände zurückführen zu müssen glaubt; bei den spätern Versuchen, die unter analogen Verhältnissen gemacht sind, bringt er eine diesem Unterschiede entsprechende Korrektion an. Die Kristalle waren stets in Platinkästchen eingebettet und wurden in bestimmter Lage zum Rührer gehalten. Wegen näherer Einzelheiten muss ich auf die Originalarbeit verweisen.

Folgende Tabelle (Nr. 15) enthält die Resultate mehrerer Reihen. Bei einigen waren die Kristalle aus einem und demselben Individuum geschnitten, bei andern wurden verschiedene Kristalle benutzt. Stets befanden sich beide Flächen in derselben Lösung, die gleichmässig gerührt wurde. Betrachten wir zunächst Teil I, so nimmt die Übersättigung von oben nach unten zu ab, demgemäss auch beide K. G. Aber während diese Grössen zunächst nahezu gleich sind, ändert sich ihr Verhältnis

Weise durch die Diffusion geregelt werden. Als Ursache für eine verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Kristallflächen blieb dann in erster Linie eine etwaige verschiedene Löslichkeit übrig. Die weitern in vorliegender Abhandlung besprochenen Untersuchungen haben gezeigt, dass obige Annahme und demgemäss auch die daraus gezogenen Folgerungen der Wirklichkeit nicht entsprechen.

Tabelle 15.

I.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Prismenfläche (*A*) und der Pinakoidfläche (*B*).

Nr. der Serie	Nr. des Versuchs	Temperatur	Tourenzahl des Rührers in 1 Minute	Benennung der Flächen	Menge der auskrist. od. aufgelöst. Substanz in mg	Zeitdauer des Versuchs in Stunden	Beobachtete Wachstums-, bzw. Auflös.-Geschw.	Korr. Werte der Wachst.-, bzw. Auflös.-Geschw.	Verhältn. der W., bzw. A.-G. d. Prismenfl. u. d. Pinakoidfl.
II.	3	15·10°	35	A	27·7	0·216	128·0	128·0	0·93
				B	25·4	0·216	166·1	138·0	
				A	25·0	0·200	125·0	125·0	0·96
				B	22·3	0·200	156·0	130·0	
VI.	4	19·76°	39	A	35·4	1·40	25·3	25·3	0·92
				B	33·6	1·42	33·2	27·6	
				A	29·3	1·12	26·1	26·1	0·95
				B	26·6	1·14	33·1	27·6	
II.	4	15·10°	82	A	37·8	2·31	16·4	16·4	1·20
				B	25·0	2·30	16·5	13·7	
				A	32·0	2·00	16·0	16·0	1·20
				B	23·0	2·00	16·1	13·4	
I.	2	15·10°	60	A	35·0	8·0	4·40	4·40	3·70
				B	6·6	8·0	1·18	1·18	
V.	5	19·90°	123	A	40·9	15·0	2·73	2·73	4·0
				B	7·8	15·0	0·68	0·68	
VI.	2	19·76°	38	A	22·2	10·0	2·24	2·24	9·0
				B	1·5	10·0	0·25	0·25	
III.	8	15·10°	55	A	16·2	14·0	1·16	1·16	16·6
				B	0·7	14·0	0·07	0·07	
VII.	5	15·10°	55	A	5·4	9·3	0·58	0·58	
				B	9·0	0·0	0·0	0·0	
II. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Prismenfläche (*A*) und der Pinakoidfläche (*B*).									
II	6	15·10°	82	A	10·8	7·88	1·37	1·37	4·25
				B	21·4	7·85	3·86	3·22	
I.	1	15·10°	60	A	58·7	3·00	19·6	19·6	0·97
				B	51·4	3·00	24·3	20·2	
VI.	3	19·76°	38	A	63·7	1·58	40·3	40·3	0·92
				B	63·2	1·72	52·1	43·6	
				A	41·1	1·00	41·1	41·1	0·95
				B	37·0	1·00	51·5	43·0	

mit fallender Übersättigung immer stärker und erreicht sogar die Zahl 16·6, wenn man vom letzten Versuch, bei dem die eine Fläche überhaupt keine Zunahme zeigt, absieht.

Bei Teil II, den Auflösungsversuchen, gelang es nur ausnahmsweise, eine Verschiedenheit zu erhalten, infolge des Auftretens von Ätzfiguren.

Die absoluten Konzentrationen konnten, da es an einer geeigneten,

genügend genauen analytischen Methode mangelte, nicht festgestellt werden.

Die Resultate haben etwas Bestechendes, und sie werden bestätigt durch die neuen Versuche von Ritzel an Chlornatrium, die er unter Benutzung des gleichen Gedankengangs angestellt hat[1]).

Bemerkt muss werden, dass eine gelegentliche Versuchsreihe mit einem andern Präparat zu anderer Zeit auch Verschiedenheiten aufwies, aber im umgekehrten Sinne: die sonst langsamer wachsende Fläche wuchs hier schneller. Dieses Präparat zeigte einen ganz andern Kristallhabitus, und die Umkehrung kann dem Vorhandensein von Lösungsgenossen zugeschrieben werden, die das Löslichkeitsverhältnis der einzelnen Flächen geändert haben. Denn bei derartigen organischen Präparaten sind ja gewisse Zersetzungsprodukte unvermeidlich.

Insgesamt halten wir aber durch die vorstehend bezeichneten Versuche die Tatsache der verschiedenen Flächenlöslichkeit noch nicht experimentell für völlig sichergestellt. Denn der Schluss von Geschwindigkeitsvorgängen auf Gleichgewichtszustände hat prinzipiell etwas Missliches, es können dabei schwer zu übersehende Umstände eine Rolle spielen und die Sicherheit des Schlusses gefährden. Wir halten es deswegen für äusserst erwünscht, wenigstens in einem Falle direkt eine verschiedene Löslichkeit zu konstatieren, etwa dadurch, dass man feststellt, dass in ein und derselben Lösung die eine Fläche wächst, und die andere abnimmt. Wenn man hierbei die nötige Sorgfalt auf Temperaturkonstanz verwendet, vielleicht auch einen Kristall nimmt, dessen Löslichkeit wenig von der Temperatur abhängt, und dann in mehrmals wiederholten Versuchen dasselbe Resultat mit nicht zu kleinen Zahlen erhält, dann dürfte der ersehnte Beweis einwandsfrei erbracht sein.

Versuche in dieser Richtung sind von Andrejew ausgeführt worden. Tabelle 16 gibt die Resultate. Teil I ist der Abhandlung von Andrejew entnommen, Teil II Aufzeichnungen des einen von uns über Versuche, die Andrejew im hiesigen Institut gemacht hat. In Teil I waren Prismenfläche (A) und Pinakoidfläche (B) in der Grösse nicht wesentlich voneinander verschieden, in Teil II war A viermal so gross wie B.

Die von der Pinakoidfläche gelösten Mengen sind recht klein, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass die Versuchsfehler in der entgegengesetzten Richtung liegen (siehe S. 618), und die verschiedenen

[1]) Da Ritzel nur einen Auszug der Arbeit Andrejews kannte, so äusserte er Zweifel an der Zuverlässigkeit der Versuchsmethode usw. Diese Zweifel sind nicht berechtigt.

Tabelle 16.

I.

Benennung der Flächen	Menge der auskrist. oder aufgelösten Substanz in mg	Zeitdauer des Versuchs in Stunden
A	+ 2·5	5·30
B	— 0·3	5·30
A	+ 0·6	6·00
B	— 0·5	6·00
A	+ 0·0	8·00
B	— 0·4	8·00
	II.	
A	+ 8·1	3·00
B	— 0·2	3·00
A	+ 13·1	8·00
B	— 0·5	8·00
A	+ 19·6	15·00
B	— 1·3	15·00

Versuche gut miteinander stimmen. Es sprechen diese Versuche entschieden zugunsten einer verschiedenen Löslichkeit der beiden Flächen, aber zur definitiven Entscheidung der Frage erscheint dennoch die Herbeischaffung weitern experimentellen Materials wünschenswert.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten an Kristallen von K_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $NaClO_3$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Während die Auflösung sich in allen Fällen befriedigend als Diffusionsvorgang charakterisierte, war dies beim Wachstum nicht der Fall. Nur beim $NaClO_3$, das interessante Einzelheiten bot, zeigten beide Vorgänge bei höherer Temperatur übereinstimmendes Verhalten.

2. Es wurden Versuche angeführt, die für eine verschiedene Löslichkeit der einzelnen Flächen eines Kristalls sprechen; eine definitive experimentelle Entscheidung dieser Frage kann erst durch weitere Versuche geliefert werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Ende Juni 1911.

Bücherschau.

Dr. J. Fricks physikalische Technik oder Anleitung zu Experimentalvorträgen sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate. Siebente, vollkommen umgearbeitete und stark vermehrte Auflage von O. Lehmann. Zweiter Band, zweite Abteilung. S. 763—2072. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909. Preis M. 40.—.

In der bereits gelegentlich der frühern Abteilungen beschriebenen äussersten Ausführlichkeit hat der Verfasser sein umfangreiches Werk nunmehr zu Ende gebracht, wobei er nicht verschmäht hat, im Anschluss an die Akustik noch eine Anzahl Paragraphen über die Teilbarkeit und Verschweissbarkeit der Seelen, Determinismus und Indeterminismus, Monismus und Dualismus und die Existenz von Körpern und Geistern zu bringen. Wieder finden sich überaus mannigfaltige und auf eigener Kenntnis beruhende Nachweise über experimentelle Demonstrationen, sowie über die dazu erforderlichen Mittel und auch die während der Erscheinungszeit des Werkes an das Licht getretenen Einzelheiten sind in einem Anhange sorgfältig berücksichtigt. Wer also irgendwie sich über die physikalische Technik im weitesten Umfange Auskunft verschaffen will, wird hier finden, was er braucht.

W. O.

Die Knallsäure von H. Wieland. — **Der Verteilungssatz.** Eine Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungskoeffizienten zwischen flüssigen Schichten von W. Hertz. (Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge.) XIV. Bd., Heft 11/12 und XV. Bd., Heft 1. Stuttgart, F. Encke, 1909. Preis pro Heft M. 1.—.

Die Titel geben hinreichend Auskunft über den Inhalt der vorliegenden Hefte.

W. O.

Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet von J. Sperber. Dritter Teil. 536 S. Zürich, E. Speidel, 1910. Preis M. 6.—.

Für diejenigen, welche die frühern Hefte dieses Leitfadens ungünstig beurteilt haben, hat der Verfasser in der Vorrede eine Anzeige aus den Chemical News abgedruckt, die offenbar seinem Herzen die ersehnte Befriedigung gewährt hat. Leider hat sie dem Berichterstatter nicht zu überzeugen vermocht, so dass er auf sein früheres Urteil verweisen muss. *W. O.*

An Atlas of Absorption Spectra by C. A. Kenneth Mees. 19 S. u. 74 Tafeln. Longmans, Green & Co., 1909.

Die Gelatinetrockenplattenfirma Wratten und Wainwright, deren Direktor der Verfasser ist, hat im Interesse der farbigen Photographie in ihren verschiedenen Ausführungsformen eine grosse Anzahl von Untersuchungen über die Lichtabsorption verschiedenartiger Farbstoffe ausgeführt, die sie hier in dankenswerter Weise der Öffentlichkeit zugänglich macht. Es sind photographische Aufnahmen

auf panchromatischer Platte, deren Empfindlichkeit durch besondere Lichtfilter möglichst gleichförmig gemacht worden war. Die Absorptionszelle war keilförmig, so dass in den Bildern die mit der Schichtdicke wechselnde Absorption zum Ausdruck kommt. Bei festen Lichtfiltern wurde ein Keil von dunklem Glase angewendet, der eine ähnliche Wirkung hervorbrachte. *W. O.*

Analyse thermique et métallographie microscopique par E. Rengade. Avec une preface de H. Le Chatelier. VI + 176 S. Paris, Hachette & Co., 1909.

Die beiden im Titel angegebenen Methoden zur Untersuchung von Legierungen werden sachgemäss und klar beschrieben, so dass das Büchlein seinen Zweck, die fraglichen Forschungsmittel auch den französischen Chemikern und Technikern bequem an die Hand zu bringen, sehr wohl erfüllen wird. *W. O.*

Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oscillographen von M. Le Blanc. (Abhandlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 3.) Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M. 3.—.

Durch die Anwendung des Oscillographen gelangen die allerersten Phasen der Wirkung eines Stromstosses auf eine chemische Elektrode zur Anschauung und Messung. Es ergab sich, dass auch bei sogenannten unpolarisierbaren Elektroden nach beiden Richtungen messbare Polarisation auftritt, deren genauere Untersuchung in der Schrift nachzusehen ist. *W. O.*

Kolloidchemische Beihefte. (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift.) Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie, herausgegeben von Wo. Ostwald. Bd. I, Heft 1 von J. Schroeder, Zur Kenntnis des Gerbeprozesses; H. Mayer, Über eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichtung in Chromgelatineschichten verursachten Veränderungen. Preis des Heftes M. 1.20, des Bandes M. 12.—. Dresden, Th. Steinkopff, 1909.

Das enorme Anschwellen der wissenschaftlichen Produktion, die der Ausdruck für die enorme Zunahme der Bedeutung der Wissenschaft für unser gedankliches wie technisches Leben ist, beginnt überall die alten Formen der Veröffentlichung zu sprengen, und macht neue Einrichtungen aller Art zur Notwendigkeit, bei denen von den frühern Formen soviel als möglich erhalten wird, während der Überschuss in geeignete neue Gefässe geleitet werden muss. Als solches Hilfsmittel sind denn auch die mancherlei „Beihefte" erfunden worden, die bereits in recht verschiedenen Anwendungen an dieser Stelle beschrieben worden sind. Auch die noch sehr junge Kolloidchemie beginnt unter diesem Riesenwachstum (das ich keineswegs als eine ungesunde Erscheinung angesehen wissen möchte) sich unbequem zu fühlen, und der Herausgeber der Kolloidzeitschrift hat nach Art der sorgsamen Mutter, welche den Sprössling mit bedrohlicher Geschwindigkeit aus den Kleidern herauswachsen sieht, die Hosen der Zeitschrift durch das Ansatzstück der Beihefte verlängert. Hilft es auch nicht auf die Dauer, so hilft es doch für den Augenblick, und schliesslich mag die Zeitschrift selbst zusehen, wie sie sich mit ihrem Inhalte abfindet, wenn es wieder so weit ist. *W. O.*

Über Adsorption von Lösungen.

Zweite Abhandlung.

Von

G. C. Schmidt.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 4. 11.)

I. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) habe ich eine neue Gleichung für die Adsorption von Lösungen aufzustellen versucht. Zu dem Zweck ging ich von der experimentell festgestellten Tatsache aus, dass die adsorbierenden Stoffe nicht unbegrenzte Mengen auf ihre Oberfläche niederzuschlagen vermögen; sie erreichen vielmehr bei Zunahme der Konzentration eine wohldefinierte Grenze der Adsorbierbarkeit, die ich „Sättigung" nannte. Da wir es bei der Adsorption mit einer Oberflächenwirkung zu tun haben, so erklärt sich diese Tatsache leicht, denn eine Oberfläche, die schon ganz mit der zu adsorbierenden Substanz bedeckt ist, kann natürlich nichts mehr aufnehmen, d. h. sie hat das Maximum der Adsorption erreicht.

Behufs Aufstellung der Adsorptionsformel stellte ich den Satz an die Spitze: Nimmt die Konzentration zu, so wird um so mehr adsorbiert, je grösser die freie, d. h. von der betreffenden Substanz noch nicht bedeckte Oberfläche ist.

Bezeichnet x die adsorbierte Menge, c die wirksame Menge und S die Menge, welche die ganze Oberfläche des adsorbierenden Körpers bedecken würde, also die Menge, welche dem Maximum der Adsorption entspricht, so gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dc} = K(S - x). \qquad (1)$$

Betrachtet man K als eine Konstante, so ergibt die Integration:

$$\frac{1}{c}\, l\, \frac{S}{S - x} = K. \qquad (2)$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 689 (1910).

Diese Gleichung gibt die Beobachtungen nicht wieder. Es rührt dies daher, dass der Wirkungskoeffizient keine Konstante ist. Hat sich nämlich eine grössere oder kleinere Menge des gelösten Stoffs auf die Oberfläche niedergeschlagen, so befindet sich die Oberfläche nicht mehr in demselben Zustand wie zu Anfang des Versuchs, und demgemäss ist auch der Wirkungskoeffizient ein anderer, d. h. die Grösse K ist eine Funktion der adsorbierten Menge. Da bei Gasen und Lösungen die letzten Teilchen beinahe mit unüberwindlicher Zähigkeit an der Oberfläche fester Körper haften, so liegt der Gedanke nahe, dass diese unmittelbar an der Oberfläche liegen, die andern befinden sich darüber, bilden eine zweite Schicht usw. Bei den letztern nimmt wegen der grössern Entfernung von der Oberfläche die adsorbierende Kraft ab.

Da wir die Beziehung zwischen der Änderung des Wirkungskoeffizienten und der adsorbierten Menge nicht kennen, so sind wir gezwungen, unsere Zuflucht zu einer Hypothese zu nehmen. Ich nahm an, dass mit Zunahme der adsorbierten Menge der Wirkungskoeffizient K abnimmt, und zwar proportional der Intensität des Wirkungskoeffizienten. Es gilt somit bei konstanter Kohlenmenge:

$$dK = -AKdx$$

oder:

$$K = K_0 e^{-Ax}. \tag{3}$$

Dies mit (1) verbunden, liefert:

$$\frac{dx}{dc} = K_0 (S - x) e^{-Ax}. \tag{4}$$

Diese Gleichung lässt sich nur integrieren, wenn man e^{-Ax} in eine Reihe entwickelt. Man erhält dann, wenn man die höhern Glieder vernachlässigt, wie auf S. 714 meiner vorigen Arbeit gezeigt worden ist, die Gleichung:

$$\ln \frac{S}{S - x} - Ax = Kc. \tag{5}$$

Für verdünnte Lösungen kann man die wirksame Menge c gleich der Konzentration setzen.

Wie aus der Herleitung hervorgeht, gilt die Gleichung nur, wenn A einen kleinen Wert hat, da es nur in diesem Fall erlaubt ist, die höhern Glieder zu vernachlässigen. Nun ist A umgekehrt proportional S, und da S der Kohlenmenge proportional ist, so war zu erwarten, dass die Gleichung bei kleinern Kohlenmengen die Beobachtungen nicht wiedergeben würde. Dass dies der Fall ist, zeigt die folgende Beobachtungsreihe.

Tabelle 1.

5 g Kohle aus Rohrzucker mit Essigsäurelösungen.

Konzentration in 100 g Lösung	Mittel	Adsorbiert	Mittel	K
34·65 34·71	34·68	0·508 0·535	0·521	—
22·40 22·51	22·45	0·598 0·482	0·540	—
16·95 16·92	16·94	0·495 0·522	0·508	—
12·12 12·12	12·12	0·492 0·490	0·491	0·062
7·565 7·542	7·553	0·445 0·465	0·455	0·061
4·229 4·212	4·220	0·432 0·443	0·437	0·088
2·030 2·029	2·029	0·354 0·356	0·355	0·079
0·849 0·851	0·850	0·300 0·299	0·300	0·104
0·293 0·290	0·291	0·222 0·223	0·222	0·107
0·0747 0·0765	0·0756	0·147 0·146	0·146	0·065
0·0064 0·0060	0·0062	0·035 0·035	0·035	—0·455

$S = 0{\cdot}523$ $\qquad$ $A = 0{\cdot}94$

Wie zu erwarten, schwankt K ausserordentlich stark. Ich habe mich überzeugt, dass es nicht möglich ist, durch Einsetzen eines andern Werts für A eine befriedigende Konstanz von K zu erzielen.

Da, wie aus meiner frühern Arbeit hervorgeht, die Gleichung bei grössern Kohlenmengen die mit Essigsäure erhaltenen Versuchsresultate genügend wiedergibt, so kann dies Versagen der Formel nicht auf Dissociation oder andere Einflüsse zurückgeführt werden.

Man könnte die Gleichung durch Hinzunahme von weitern Gliedern leicht vervollständigen, sie wird aber dann so unhandlich, dass nicht viel mit ihr anzufangen ist. Ich verzichte deswegen darauf, meine diesbezüglichen Rechnungen mitzuteilen.

Auch in anderer Hinsicht befriedigt die Gleichung nicht. Da wir nämlich nicht wissen, wie die Konstanten von der Menge des adsorbierenden Körpers abhängen, so lässt sich mit Hilfe derselben die Be-

ziehung zwischen Adsorption und der angewandten Menge des Adsorbens nicht ausdrücken. Es liegt nahe, A umgekehrt proportional S und K konstant zu setzen. Die Formel gibt dann tatsächlich das vom Versuch verlangte Ergebnis, dass bei konstanter Konzentration x proportional S oder der Menge des adsorbierenden Körpers ist, aber eine Prüfung der Formel ist ausgeschlossen, da sie wegen der Vernachlässigung der höhern Glieder der Reihe nur bei grossen Mengen des adsorbierenden Mediums die Versuche wiedergeben kann. Schliesslich kommt noch das Folgende hinzu. Wir haben es bei der Adsorption mit einem scharf ausgeprägten Gleichgewicht zu tun; dies wird aber durch die Formel nicht ausgedrückt.

Alle diese Gründe haben mich veranlasst, zu versuchen, eine bessere Formel aufzustellen.

Wenn man berücksichtigt, dass die obige Formel in sehr vielen Fällen die Beobachtungen gut wiedergibt, so liegt der Schluss nahe, dass sie eine Annäherungsformel ist, und dass daher die theoretischen Grundlagen sich nicht weit von der Wirklichkeit entfernen. Ich habe daher diese soweit als möglich beibehalten.

2. Ableitung einer neuen Adsorptionsisotherme.

Offenbar haben wir es bei der Adsorption mit einem dynamischen Gleichgewicht zu tun; in der Zeiteinheit wird ebensoviel auf der Oberfläche niedergeschlagen, als wieder gelöst wird. Wir können dies Gleichgewicht als ein Gleichgewicht zwischen zwei Kräften auffassen: der adsorbierenden Kraft einerseits und dem Lösungsdruck anderseits. Die Zahl der Zusammenstösse des gelösten Körpers mit denen des Adsorptionsmittels ist uns gegeben durch das Produkt aus der Konzentration (vorausgesetzt, dass die Lösungen verdünnte sind) und der Oberfläche. Die in der Zeiteinheit sich niederschlagende Menge ist also, wenn c die Konzentration und O die Oberfläche bedeutet:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 c O. \tag{6}$$

Die Zahl der Zusammenstösse hängt natürlich nicht von der freien, d. h. von der betreffenden Substanz noch nicht bedeckten Oberfläche ab, sondern nur von der Grösse der Oberfläche; deswegen darf hier im Gegensatz zu Formel (1) nicht die freie Oberfläche $(S - x)$ eingeführt werden.

Die in der Zeiteinheit wieder in Lösung gehende Menge ist proportional dem Produkt aus der adsorbierten Menge x (denn wenn nichts adsorbiert ist, wird auch nichts gelöst) und der Menge des Lösungs-

mittels, die wir bei den verdünnten Lösungen konstant setzen dürfen. Es ergibt sich somit:

$$-\frac{dx}{dt} = K_2 x. \tag{7}$$

Sobald das Gleichgewicht eingetreten ist, ist also:

$$K_1 c O = K_2 x. \tag{8}$$

Wie in meiner vorigen Abhandlung auseinandergesetzt ist, spricht eine Reihe von Gründen zugunsten der Auffassung, dass der Wirkungskoeffizient keine Konstante ist. Wir machen nun dieselbe Annahme wie oben, nämlich dass mit Zunahme der adsorbierten Menge der Wirkungskoeffizient abnimmt, und zwar proportional der Intensität des Wirkungskoeffizienten. Es gilt somit bei konstanter Kohlenmenge:

$$dK_1 = -A_1 K_1 dx.$$

Durch Integration erhält man hieraus:

$$lK_1 = -A_1 x + \text{konst.}$$

Wenn $x = S$, hat der Wirkungskoeffizient einen konstanten Wert K_0, also sind:

$$K_1 = K_0 e^{A_1(S-x)}. \tag{9}$$

Diese Gleichung in (6) eingesetzt, liefert:

$$\frac{dx}{dt} = K_0 e^{A_1(S-x)} \left(\frac{a-x}{v}\right) O. \tag{10}$$

Hier ist a die ursprünglich gelöste Menge und v das Volumen, also $\frac{a-x}{v}$ gleich der Konzentration.

Eine ganz analoge Betrachtung gilt für den Auflösungsvorgang; man erhält daher:

$$-\frac{dx}{dt} = K_0' \, e^{A_1'(S-x)} \, x \tag{11}$$

und beim Gleichgewicht:

$$\frac{a-x}{v} O = K e^{A(S-x)} x. \tag{12}$$

Da, wie früher[1]) bewiesen, der maximale Wert der Adsorption S der Oberfläche proportional ist, so lässt sich für (12) auch schreiben:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{A(S-x)} x. \tag{13}$$

Wie aus der Herleitung hervorgeht, ist A noch eine Funktion der Menge des adsorbierenden Körpers. Wenn man erwägt, dass bei der-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 728 (1910).

selben Konzentration die adsorbierte Menge direkt proportional der Menge des adsorbierenden Stoffs sein muss, so folgt aus (13), dass A umgekehrt proportional der Menge des letztern oder umgekehrt proportional S sein muss. Es folgt daher als Schlussformel:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} x. \tag{14}$$

Im folgenden soll diese Formel geprüft werden.

3. Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts.

Die eben entwickelte Theorie lässt sich in zweierlei Weise prüfen, nämlich erstens durch Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption und zweitens durch Prüfung der Endformel (14). Ich habe zunächst den zweiten Weg eingeschlagen. Da aber durch Vorversuche festgestellt werden musste, wie schnell sich das Gleichgewicht einstellte, so wurden auch einige Messungen über die Geschwindigkeit der Adsorption nebenbei gewonnen. Nur kurz sollen sie hier, soweit sie zum Verständnis des Folgenden nötig sind, erwähnt werden; in der folgenden Arbeit gedenke ich, meine diesbezüglichen Beobachtungen ausführlich mitzuteilen.

Um festzustellen, wie schnell sich das Gleichgewicht ausbildete, wurden drei Flaschen mit 400 g Essigsäurelösung von bekannter Konzentration und mit 40 g reinster Kohle aus Rohrzucker, von Kahlbaum bezogen, beschickt. Sie wurden kräftig geschüttelt, nur wenn eine Analyse gemacht werden sollte, liess man sie ruhig stehen; es setzte sich dann in ungefähr zwei Stunden die Kohle, und konnte die klare Lösung herauspipettiert werden. Die Temperatur betrug 14° und schwankte während der Beobachtungszeit höchstens um 1°. Von Zeit zu Zeit wurden 25 ccm herauspipettiert und der Gehalt mit Phenolphtaleïn gewichtsanalytisch festgestellt.

Über die erhaltenen Resultate gibt die folgende Tabelle Auskunft. Wegen Bedeutung der Grösse K siehe später.

Tabelle 2.

Zeit in Stunden	Gehalt in 100 g	Adsorbiert	K
3	1·513	1·3113	0·091
6	1·447	1·5871	0·060
10	1·394	1·8002	0·044
15	1·371	1·8915	0·032
40	1·272	2·2863	0·018
63	1·241	2·4132	0·013
93	1·225	2·4755	0·0099

Zeit in Stunden	Gehalt in 100 g	Adsorbiert	K
136	1·205	2·5568	0·0076
190	1·196	2·5912	0·0058
272	1·161	2·7302	0·0056
490	1·143	2·8040	0·0048
630	1·147	2·7870	—
800	1·135	2·8385	—
1024	1·138	2·8235	—
∞	1·140	2·8163	—

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei diesem Präparat das Gleichgewicht erst nach ungefähr drei Wochen eintritt.

Diese ausserordentliche Langsamkeit der Reaktion schien mir anfangs sehr unwahrscheinlich zu sein, denn bei meinen frühern Versuchen stellte sich das Gleichgewicht je nach dem Präparat zwischen drei Stunden bis höchstens drei Tagen ein. Ich glaubte daher, dass die Kohle vielleicht eine Verunreinigung enthielte, die allmählich von der Essigsäure zersetzt wurde, wobei sich ein essigsaures Salz bilde. Dass hierdurch der Gehalt abnehmen und die Adsorption scheinbar zunehmen würde, liegt auf der Hand.

Um dies zu prüfen, wurden ca. 10 g der Lösung, welche 14 Tage mit Kohle in Berührung gestanden hatte, herauspipettiert und in einem Platintiegel zum Trocknen eingedampft. Der Rückstand betrug 0·0009 g, es war also kaum etwas von der Essigsäure gelöst worden.

Dass die Essigsäure sich auch nicht zersetzt, geht aus den Schlussbestimmungen der Tabelle 2 hervor, denn nach 630 Stunden bleibt der Gehalt ganz unverändert. Ich überzeugte mich auch durch einen besondern Versuch, dass tatsächlich die Essigsäure, bei der gewählten Konzentration und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt (sonst kann eventuell bei grosser Konzentration Schimmelbildung eintreten), sich nicht in absehbarer Zeit zersetzt, denn dieselbe Essigsäure, mit Tierkohle behandelt, erreichte das Maximum der Adsorption in ca. einer Stunde, und der Gehalt blieb sechs Wochen ganz ungeändert.

Ich halte es daher für zweifellos, dass diese äusserst feinpulverige Kohle sehr langsam reagiert. Nachdem dieselbe Kohle durch Behandeln mit Salz- und Salpetersäure, Auswaschen und Erhitzen gereinigt war, trat das Gleichgewicht nach ungefähr 96 Stunden ein. Wahrscheinlich sind die feinsten Teilchen durch diese Behandlung entfernt. Hieraus erklärt sich auch, weswegen diese Kohle nicht so stark adsorbierte als die ungereinigte[1]).

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 703 (1910) und Freundlich, ebenda **57**, 385 (1906).

Messungen über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Lösungen sind bisher nur von Lagergren[1]) angestellt worden an wässerigen Lösungen von Oxalsäure und Bernsteinsäure. Er fand einen unzweifelhaft logarithmischen Verlauf der x, t-Kurve ($t =$ Zeit). Freundlich setzt daher:

$$\frac{dx}{dt} = K(x_\infty - x),$$

wo x_∞ die im Gleichgewicht nach unendlich langer Zeit adsorbierte Menge ist. Die Integration führt zur Gleichung:

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = Kt.$$

Die Gleichung gibt die nicht sehr umfangreichen Beobachtungen von Lagergren wieder, sie stimmt aber nicht mit meinen Beobachtungen, wie aus den K-Werten der Tabelle 2 hervorgeht.

Mir ist es zweifelhaft, ob man diese Gleichung überhaupt anwenden darf. Sie stellt eine Reaktion erster Ordnung dar, die in einem Sinn verläuft, bei der Adsorption haben wir es mit zwei entgegengesetzt gerichteten Vorgängen zu tun, die zu einem Gleichgewicht führen. Ich hoffe, hierauf später noch zurückzukommen.

Aus diesen Beobachtungen und andern, die ich hier nicht mitteile, weil sie zu den gleichen Ergebnissen führen, geht somit hervor, dass das Gleichgewicht bei der benutzten Kohle sich sehr langsam einstellt. Sie bestätigen meine frühern Resultate, dass sich das Gleichgewicht je nach der Beschaffenheit der Kohle verschieden rasch ausbildet. Es blieben daher bei den folgenden Versuchen die Lösungen stets drei Wochen mit der Kohle in Berührung. Nach dieser Zeit wurde pipettiert; darauf liess ich die Lösung nochmals acht Tage unter häufigem Umschütteln stehen und bestimmte wieder den Gehalt. Aus der Konstanz der auf diese Weise erhaltenen Zahlen geht mit Sicherheit hervor, dass das Gleichgewicht eingetreten war.

4. Prüfung der Adsorptionsisothermen.

Die Adsorptionsisotherme:

$$\left(\frac{a - x}{v}\right) S = K e^{\frac{A(S - x)}{S}} x$$

lässt sich auf zweierlei Weise prüfen, nämlich entweder kann man den Gehalt der Lösung verändern und sehen, ob man für K eine Konstante erhält, oder man kann bei konstanter Konzentration die Menge des adsorbierenden Mediums verändern. Falls die Gleichung die Beobachtungen

[1]) Bihg. t. K. Svenska Handl. **24**, 2, Nr. 4 und 5 (1899). Da mir die Arbeit nicht zugänglich ist, so zitiere ich nach Freundlich, Kapillarchemie S. 172.

wiedergibt, muss man in beiden Fällen für K denselben Wert erhalten. Ich habe beide Wege eingeschlagen.

Bevor wir zur Prüfung der Formel übergehen, wollen wir sie so umformen, dass sie sich leichter berechnen lässt.

Aus:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right)S = Ke^{\frac{A(S-x)}{S}}x$$

folgt:

$$l\left(\frac{a-x}{v}\right) + lS = lK + A\frac{(S-x)}{S} + lx.$$

Durch Multiplikation mit dem Modul M und Umstellung ergibt sich:

$$\log\frac{a-x}{v} - \log x - MA\frac{(S-x)}{S} = \log K - \log S.$$

Bei konstanter Kohlemenge ist S eine Konstante. Betrachten wir daher zunächst nur die Beziehung zwischen Adsorption und Konzentration bei konstanter Menge des adsorbierenden Körpers, so können wir für $\frac{MA}{S}$ eine neue Konstante B und für $\log K - \log S$ ebenfalls eine neue Konstante k einführen. Wir erhalten so:

$$\log\frac{a-x}{v} - \log x - B(S-x) = k, \tag{15}$$

eine Gleichung, welche sich sehr leicht berechnen lässt.

Bevor ich meine neuen Messungen mitteile, soll zunächst nachgewiesen werden, dass die neue Adsorptionsisotherme meine frühern Beobachtungen befriedigend wiedergibt. In den nachfolgenden Tabellen bedeuten c die in 100 g der Lösung enthaltene Menge des gelösten Körpers, x die adsorbierte Menge, C ist die Konstante der Gleichung (5) und k die der Gleichung (15).

Tabelle 3[1]).

Lösung von Jod in Benzol mit 2 g Tierkohle.

c	x	C	k
0·0655	0·2640	0·11	0·809
0·0951	0·3641	0·17	0·705
0·1238	0·3972	0·16	0·736
0·4154	0·5758	0·12	0·870
0·591	0·6540	0·12	0·867
1·194	0·8287	0·12	0·844
2·019	1·0144	0·13	0·745
2·809	1·1052	0·13	0·734
	Mittel	0·13	0·788

$S = 1·36$ $B = -1·29$.

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 10 %.

[1]) Tabelle 10 meiner vorigen Arbeit; der erste Wert ist weggelassen, da wahrscheinlich ein Druck- oder Beobachtungsfehler vorliegt.

Tabelle 4[1]).

100 ccm Essigsäure mit 10 g Tierkohle.

c	x	k
0·0437	0·2011	0·873
0·1894	0·4906	0·927
1·2029	1·1909	0·875
1·881	1·4178	0·839
3·177	1·6760	0·820
5·086	1·9605	0·764
13·630	2·370	0·833
14·386	2·471	—
21·515	2·560	—
32·06	2·439	—
38·89	2·500	—

$S = 2·48$ $B = -0·674$.

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt 10 %.

Tabelle 5[2]).

Essigsäure mit 10 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2	k
30·60	0·9039	—
29·375	0·9019	—
25·73	0·8819	—
16·60	0·9049	—
12·65	0·9526	—
9·175	0·9010	—
5·602	0·8284	—
3·752	0·8105	0·841
3·759	0·7952	0·878
1·161	0·5879	0·882
0·2116	0·3224	0·895
0·0372	0·1259	0·912
0·03217	0·1006	0·997
0·00884	0·05223	0·807
	Mittel	0·888

$S = 0·9052$ $B = -1·85$

Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt ca. 12 %.

Wie aus diesen Reihen hervorgeht, ist die Grösse k ziemlich konstant. Die Abweichungen, welche regellos um einen Mittelwert schwanken, dürften von den unvermeidlichen Versuchsfehlern herrühren, die bei allen Adsorptionsbestimmungen verhältnismässig gross sind.

[1]) Tabelle 9 meiner vorigen Arbeit.

[2]) Tabelle 12 meiner vorigen Abhandlung. Bei allen diesen Berechnungen sind fünfstellige Logarithmen benutzt worden, bei den vorigen vierstellige.

Trotzdem ich kaum Hoffnung hatte, die Beobachtungsfehler herabzudrücken, habe ich doch noch eine Reihe von Bestimmungen gemacht. Es veranlasste mich hierzu folgende Überlegung. Die neue Adsorptionsisotherme lässt sich noch so prüfen, dass man die Menge der Kohle stark variiert; gibt sie die Beobachtungen wieder, so müssen sich aus den verschiedenen Beobachtungsreihen dieselben Werte für die Konstanten berechnen.

Um dies zu prüfen, wurde eine Reihe von neuen Versuchen angestellt, und zwar in genau der gleichen Weise wie früher, d. h. es wurde eine grosse Anzahl von Flaschen mit der gleichen Menge Kohle beschickt und darauf mit einer Lösung von bekanntem Gehalt versetzt. Der Betrag der Adsorption ergab sich direkt aus der Differenz der ursprünglichen Lösung und der mit Kohle in Berührung gestandenen. Alle Lösungen wurden gewogen, und gewichtsanalytisch der Gehalt bestimmt. Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wie gross die Fehler sind, wurden stets zwei Flaschen mit derselben Kohlemenge und derselben Lösung beschickt. Alle Analysen sind mindestens zweimal ausgeführt, so dass also die adsorbierte Menge sich aus mindestens vier Analysen ergab. Die Temperatur war konstant 14°.

In den nachfolgenden Tabellen gebe ich, um Platz zu sparen, das gesamte Versuchsmaterial nicht wieder, sondern nur die auf 5, 10, 20 und 40 g Kohle umgerechneten Mengen. Die Fehler der Einzelbestimmung sind ungefähr ebenso gross wie die meiner frühern Arbeit. Ich kann daher auf die dortigen Tabellen verweisen.

Tabelle 6.

Essigsäure mit 5 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2		k
34·68	0·521	$S = 0·523$	
22·45	0·540		
16·94	0·508		
12·12	0·491		1·534
7·553	0·455		1·521
4·220	0·437		1·365
2·029	0·355		1·499
0·850	0·300		1·438
0·291	0·222		1·448
0·0756	0·146		1·381
0·0062	0·035		1·405
		Mittel	1·493

$S = 0·523$ $B = -4·42$

Ziehen wir nur die Zahlen in Betracht, bei denen bei Änderung des Gehalts auch die adsorbierte Menge sich ändert, so variiert die Konzentration um das 2000fache; trotz dieser grossen Änderung des Gehalts ist k konstant. Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt ca. 8 %.

Tabelle 7.

Essigsäure mit 10 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2	k
32·917	1·031	$S = 1·058$
23·066	1·049	
15·838	1·016	
8·219	1·138	
4·570	0·838	1·243
0·790	0·570	1·264
0·670	0·558	1·229
0·1120	0·317	1·252
0·0772	0·281	1·226
0·0093	0·090	1·241
	Mittel	1·242

$S = 1·058$ $B = -2·3$

Trotzdem die Konzentration wieder sehr stark sich ändert, beträgt die grösste Abweichung von k vom Mittel nur 1·8 %. Von allen Beobachtungsreihen wird diese am besten durch die Formel dargestellt.

Tabelle 8.

Essigsäure mit 20 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2	k
23·131	2·096	$S = 2·119$
19·083	2·167	
14·635	2·095	
6·897	1·873	0·851
1·710	1·400	0·921
0·7598	1·178	0·901
0·5032	1·089	0·860
0·2753	0·888	0·919
0·1831	0·779	0·926
0·0654	0·570	0·857
0·0393	0·431	0·918
0·01058	0·229	0·857
0·00910	0·200	0·884
	Mittel	0·889

$S = 2·119$ $B = -1·16$

Die grösste Abweichung in den k-Werten vom Mittel beträgt 4 %.

Tabelle 9.

Essigsäure mit 40 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2	k
30·169	4·429	$S = 4·434$
21·197	4·541	
13·665	4·192	
9·519	4·573	
6·061	3·752	0·570
2·743	3·282	0·533
2·019	3·025	0·571
0·4365	2·113	0·545
0·172	1·556	0·569
0·0746	1·186	0·520
0·0201	0·5789	0·584
0·0066	0·2884	0·557
	Mittel	0·556

$S = 4·434$ $B = -0·53$

Die grösste Abweichung in den k-Werten vom Mittel beträgt ca. 6 %.

Da die Kohle bekanntlich sehr hygroskopisch ist, und da, um die Kohle für die einzelnen Versuche abzuwägen, die Flasche sehr häufig geöffnet werden musste, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Kohle im Laufe der Zeit beträchtliche Mengen von Feuchtigkeit angezogen hatte. Hierdurch konnten sich auch die Konstanten der Formel ändern. Um dies zu prüfen, wurde am Schluss noch eine Reihe mit 5 g Kohle gemacht. Ich liess diesmal die Kohle 5 Wochen mit der Lösung in Berührung; nach der Analyse liess ich die Lösungen nochmals eine Woche stehen und untersuchte sie dann zum zweiten Mal. Der Gehalt war in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler derselbe, ein Beweis, dass das Gleichgewicht wirklich eingetreten war.

Tabelle 10.

Essigsäure mit 5 g Kohle aus Rohrzucker.

c_1	c_2	k
26·541	0·516	—
16·469	0·507	1·556
9.141	0·490	1·399
3·805	0.435	1·340
1·597	0·361	1·407
0·529	0·275	1·467
0·184	0·213	1·424
0·0450	0·143	1·329
0·0112	0·083	1·256
0·0067	0·033	1·679
	Mittel	1·428

$S = 0·516$ $B = -4·91$

Vergleicht man die Konstanten in Tabelle 6 mit denen in Tabelle 10, so zeigt sich wohl eine genügende Übereinstimmung. Für S werden erhalten 0·523, bzw. 0·516; für B —4·42, bzw. —4·91 und für k 1·493, bzw. 1·428. Falls die Kohle also wirklich Wasser im Lauf der Zeit angezogen hat, so hat dies auf den Wert der Konstanten keinen grossen Einfluss ausgeübt.

Die vorstehenden Beobachtungen reichen aus, um zu prüfen, ob die Konstanten in den einzelnen Reihen tatsächlich den von der Formel (15), bzw. (14) geforderten Bedingungen genügen.

Zunächst muss die Grösse S der Kohlenmenge proportional sein. Man erhält aus:

$$\text{Tabelle } 6: \frac{0.523}{5} = 0.1046,$$

$$\text{,, } 10: \frac{0.516}{5} = 0.1032,$$

$$\text{,, } 7: \frac{1.058}{10} = 0.1058,$$

$$\text{,, } 8: \frac{2.119}{20} = 0.1056,$$

$$\text{,, } 9: \frac{4.434}{40} = 0.1108,$$

Es ist also tatsächlich die Sättigung S proportional der angewandten Kohlenmenge.

Ferner soll die Konstante $B = \frac{MA}{S}$ sein, wo M den Modul und A eine Konstante bedeuten. Es soll also BS, bzw. Bm, wo m die Menge Kohle bedeutet, ebenfalls konstant sein. Man erhält aus:

	Bm	BS
Tabelle 6	22·10	2·311
„ 10	24·55	2·533
„ 7	23·00	2·433
„ 8	23·20	2·458
„ 9	21·20	2·350

Trotzdem also die Kohlenmenge auf das Achtfache sich ändert, bleibt die Grösse A in der Formel (14) konstant.

Schliesslich muss die in den einzelnen Beobachtungsreihen ermittelte Grösse $k = \log K - \log S$ sein; hier bedeutet K eine Konstante, die von der Kohlenmenge und Konzentration unabhängig ist. Man erhält aus $k + \log S = \log K$ für $\log K$ und K die Werte aus:

	log K	K
Tabelle 6	1·212	13·22
„ 10	1·141	13·01
„ 7	1·266	13·39
„ 8	1·215	13·24
„ 9	1·203	13·19

Auch diese Werte sind innerhalb der Beobachtungsfehler konstant.

Aus den vorstehenden Beobachtungen ergibt sich somit:

Die Formel:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right)S = Ke^{\frac{A(S-x)}{S}}x$$

gibt die Beobachtungen über die Adsorption von Essigsäure an Kohle bei einer Änderung der Konzentration um das 3000 fache und einer Änderung der Kohlenmenge um das Achtfache gut wieder.

Um die Formel weiter zu prüfen, habe ich noch eine grosse Reihe von Bestimmungen mit Jod in Benzol gemacht, wobei sowohl wieder die Kohlenmenge als auch die Konzentration stark geändert wurde. Benutzt wurde eine Kohle aus Tierkohle, die sehr schnell adsorbierte, so dass das Gleichgewicht in spätestens 3 Stunden erreicht war. Während ich mit 2 g Kohle recht gute und mit 4 g Kohle noch brauchbare Werte erhielt, waren die Messungen mit 6 g und noch mehr Kohle ganz unbrauchbar. Nach Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium waren die Lösungen schmutzig braun gefärbt, die sich auf Zusatz von Stärkekleister erst nach Hinzufügen von viel Jod blau färbten. Brachte man dann wieder Stärkekleister in die blau gefärbte Lösung, so entfärbte sie sich, und man musste noch mehr Jod hinzufügen, um wieder Blaufärbung zu erhalten, die auf Zusatz von Stärkekleister wieder verschwand usw. Es war daher gar nicht möglich, eine genaue Analyse auszuführen. Offenbar hat sich die Lösung unter dem katalytischen Einfluss der Kohle zersetzt, und zwar geht die Zersetzung um so rascher von statten, je mehr Kohle in der Lösung vorhanden ist. Ich verzichte daher darauf, meine diesbezüglichen Zahlen mitzuteilen. Dass die neue Formel die Adsorption von Jod durch Kohle bei wechselnder Konzentration darzustellen vermag, beweist Tabelle 3 auf Seite 649.

Wie ich schon in meiner vorigen Arbeit betonte, muss der gelöste Körper, damit man zuverlässige Werte für die Adsorption erhält, eine Reihe von Bedingungen erfüllen, nämlich 1. darf er sich nicht chemisch mit dem Lösungsmittel umsetzen, bzw. zersetzen; 2. er muss leicht löslich sein, damit man das Maximum der Adsorption beobachten kann;

3. er darf bei der Verdünnung sein Molekulargewicht nicht verändern, da für jede Molekülgattung eine besondere Formel gilt, und schliesslich 4. muss er stark adsorbiert werden, da nur dann die Adsorption zuverlässig ermittelt werden kann.

Da ich augenblicklich keinen Stoff kenne, der diese Bedingungen erfüllt — Essigsäure kommt ihnen nahe —, so habe ich von weitern Versuchen abgesehen. Wenn man aber erwägt, dass die Kurven für die Adsorption in allen Fällen sehr ähnlich sind, so geht man wohl nicht fehl, wenn man schliesst, dass die neue Adsorptionsisotherme auch diese Versuche darstellen wird.

5. Erwiderung an Herrn R. Marc.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hat Herr Marc die theoretischen Grundlagen meiner vorigen Arbeit einer Kritik unterzogen, deren Berechtigung ich kaum in einem einzigen Punkt anerkennen kann. Da die meisten Einwände sich auch auf die jetzige Arbeit beziehen lassen, so muss ich auf sie näher eingehen.

Nachdem Herr Marc geschildert hat, wie ich das Adsorptionsgleichgewicht als ein Gleichgewicht zwischen der adsorbierenden Kraft einerseits und der Lösungstension anderseits auffasse, fährt er fort: „Nun kann durch zunehmende Inanspruchnahme der adsorbierenden Kraft die Wirkung derselben verringert, sicherlich aber niemals gleich Null werden. Da aber gleichzeitig mit wachsender Konzentration der Lösung die Lösungstension abnimmt, d. h. die Inanspruchnahme, die die Kraft durch jedes einzelne adsorbierende Molekül erfährt, so kann mithin nach dieser Theorie niemals der Punkt eintreten, wo die adsorbierte Menge von der Menge in der Lösung vollständig unabhängig ist. Bei einer unendlichen Konzentration der Lösung muss auch die adsorbierte Menge unendlich werden[2]). Allerdings wird sich die Adsorptionsisotherme stark gegen die c-Achse krümmen und wohl auch über kurz oder lang einen Wert erreichen, wo die Änderung des x-Werts (adsorbierte Menge) für eine sehr grosse Änderung des c-Werts (Konzentration in der Lösung) weit hinter der Genauigkeit der Messung zurückbleibt, aber der Wert S der Formel von Schmidt verliert durch diese Überlegung die Bedeutung einer natürlichen Konstante, sie wird einfach derjenige Wert, bei welchem eine grosse Änderung des c-Werts nur noch messbare Änderung von x bedingt.“

Ich stimme Herrn Marc völlig zu, dass nach meiner Theorie der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 58 (1911).
[2]) Im Original nicht gesperrt gedruckt.

Punkt, wo die adsorbierte Menge von der Menge in der Lösung völlig unabhängig ist, theoretisch niemals eintritt; erst wenn das Lösungsmittel entfernt ist, und also der adsorbierende Körper mit der reinen, unverdünnten, zu adsorbierenden Substanz behandelt wird, tritt das Maximum der Adsorption ein. Z. B. bildet sich das Maximum bei den wässerigen Essigsäurelösungen theoretisch nur dann, wenn die Kohle mit reiner Essigsäure behandelt wird. Sobald Wasser hinzukommt, verdrängt dieses, wie aus meinen frühern Versuchen über die Adsorption von zwei gleichzeitig gelösten Stoffen hervorgeht, adsorbierte Essigsäure, und zwar in um so höherm Masse, in je grösserer Menge es vorhanden ist. Tatsächlich kommen wir aber diesem Maximum bei einer Konzentration von 12% beliebig nahe. Die Verhältnisse liegen hier analog wie bei dem zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion. Theoretisch ist der Vorgang erst nach unendlicher Zeit zu Ende, in Wirklichkeit kann er in einigen Sekunden verlaufen.

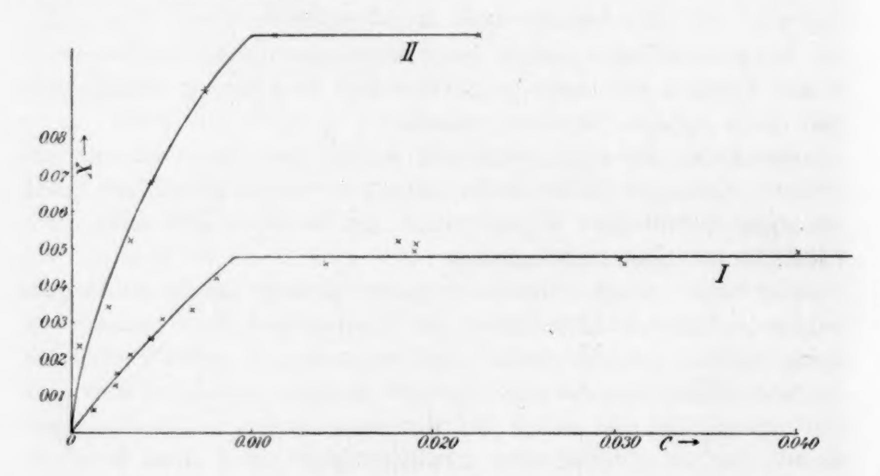
Den Satz: „Bei einer unendlichen Konzentration muss auch die adsorbierte Menge unendlich sein", verstehe ich nicht, da ich nie etwas von einer unendlichen Konzentration gehört habe. Die adsorbierte Menge ist natürlich immer endlich.

Herr Marc sucht weiter zu beweisen, dass das Maximum der Adsorption mit dem übrigen Verlauf der Reaktion in keinem ursächlichen Zusammenhang steht. Er findet, dass, wenn man in meine Formel für S andere Werte einsetzt und dann für A einen passenden Wert einführt, die Formel den untern Teil der Kurve genau so gut wiedergibt als mit dem aus den Versuchen ermittelten Wert von S. Dass der obere Teil ganz abweicht, erklärt er daraus, dass für diesen Teil der Kurve ein anderes Gesetz gilt. Die Kurve soll diskontinuierlich sein, wie es die beistehende, der Marcschen Arbeit entnommene Figur zeigt.

Auch aus meinen Versuchen sucht Herr Marc zu beweisen, dass die Kurven diskontinuierlich verlaufen. Ich habe alle meine Versuche mit Essigsäure (nur um diese handelt es sich) in ein Koordinatennetz eingetragen und Kurven gezeichnet, die sich möglichst eng an die Beobachtungen anschliessen, aber in keinem einzigen Fall auch nur eine Andeutung einer Diskontinuität entdeckt. Dass man, wenn man den Werten Gewalt antut, einen Knickpunkt konstruieren kann, ist selbstverständlich. Da die Adsorptionskurve anfangs bei geringen Konzentrationen der Lösung sehr steil verläuft (Abszisse Konzentration c, Ordinate adsorbierte Menge x), um später, sobald das Maximum der Adsorption erreicht ist, der Abszissenachse parallel zu verlaufen, so lassen sich die Beobachtungen stets durch zwei Gleichungen dar-

stellen, nämlich 1. durch eine Exponentialformel $\frac{x^n}{c}$ = konstant und 2. durch x = konst. Diese beiden Kurven gehen natürlich nicht kontinuierlich ineinander über, sondern schneiden sich; aber das ist kein Beweis, dass die Adsorptionskurve wirklich diskontinuierlich verläuft.

Ich glaube, dass von allen Adsorptionsbestimmungen meine mit Essigsäure ausgeführten bei weitem die genauesten sind. Da mir nicht eine einzige Beobachtungsreihe einen Knickpunkt geliefert hat, so halte ich, bis das Gegenteil durch noch genauere Versuche bewiesen ist, die Kurven für kontinuierlich.



Weiter beweist Herr **Marc**, dass meine alte Gleichung [Gleichung (5) der jetzigen Arbeit] seine Versuche mit Ponceaurot an Baryumsulfat nicht wiedergibt. Der Grund liegt auf der Hand; da $A = 23{\cdot}57$, also sehr gross ist, so muss die Gleichung aus den in der Einleitung mitgeteilten Gründen wegen Vernachlässigung der höhern Glieder versagen. Lässt sich beweisen, dass die neue Formel, welche von ähnlichen Gesichtspunkten ausgeht wie die alte, die **Marc**schen Versuche wiedergibt, so dürfte damit bewiesen sein, dass auch der Wert der alten Formel nicht „völlig illusorisch“ ist. Ich wähle dasselbe Beispiel wie Herr **Marc**. Herr **Marc** gibt die folgenden Konzentrationen c und die dazu gehörigen adsorbierten Mengen x; C ist die Konstante der **Freundlich**schen Formel.

Tabelle 11.

c	x	c	x	C
0·041	0·049	0·008	0·0420	5·25
0·041	0·049	0·0067	0·0333	4·97
0·034	0·046	0·0043	0·0257	5·98
0·033	0·047	0·0033	0·0207	6·27
0·032	0·058	0·0025	0·0155	6·34
0·019	0·051	0·0024	0·0126	5·25
0·019	0·049	0·0013	0·0062	4·77
0·018	0·052			
0·014	0·046			
Mittel =	0·051			

Setzt man in die Gleichung (15):

$$\log \frac{a-x}{v} - \log x - B(S-x) = k$$

die einzelnen Zahlenwerte ein, so erhält man die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
-0{\cdot}72016 + B\,0{\cdot}009 &= k \\
-0{\cdot}69637 + B\,0{\cdot}0177 &= k \\
-0{\cdot}77586 + B\,0{\cdot}0253 &= k \\
-0{\cdot}79746 + B\,0{\cdot}0303 &= k \\
-0{\cdot}79293 + B\,0{\cdot}0355 &= k \\
-0{\cdot}72016 + B\,0{\cdot}0384 &= k \\
-0{\cdot}67846 + B\,0{\cdot}0448 &= k.
\end{aligned}$$

Da die Bestimmungen, wie Herr Marc selbst zugibt, wegen der Schwierigkeit der Ausführung nicht sehr genau sind, so ist es nicht wunderbar, dass man aus diesen Gleichungen für B keinen bestimmten Wert berechnen kann. Gleichwohl erkennt man, wenn man die Reihe der links stehenden Zahlen überfliegt, dass man für k ziemlich konstante Werte erhält, wenn man für B z. B. 1 einsetzt oder eine noch kleinere Zahl. Setzt man $B = 2$, so ergeben sich für k die ebenfalls ziemlich konstanten Werte: 0·70, 0·66, 0·73, 0·74, 0·72, 0·64, 0·59. Die Werte variieren ungefähr ebenso wie die nach der Freundlichschen Formel berechneten.

Dass meine Formel die Adsorption von Anilinfarbstoffen genau darzustellen vermag, glaube ich kaum; denn diese Farbstoffe sind semikolloidal und verändern bei der Verdünnung ihr Molekulargewicht. Selbst wenn sich also später einmal zeigen sollte, dass sie meiner Formel nicht genau gehorchen, so würde das noch keine Widerlegung meiner Theorie bedeuten.

Auf die theoretischen Betrachtungen von Herrn Marc, die auf

der realen Existenz des Knickpunkts beruhen, gehe ich nicht ein. Nur erwähnen möchte ich, dass mir die Existenz von „Adsorptionsverbindungen", bei denen die Bestandteile in festen Verhältnissen zueinander stehen, sehr unwahrscheinlich zu sein scheint. Es müssten ja dann auch die so chemisch indifferenten Gase, wie Stickstoff, ja sogar Neon und Helium, von denen überhaupt keine Verbindungen bekannt sind, „Adsorptionsverbindungen" zu bilden imstande sein.

6. Schluss.

Ich habe im vorhergehenden eine neue Formel für die Adsorptionsisothermen abgeleitet und nachgewiesen, dass sie durch meine Versuche gut bestätigt wird. Dieselbe besitzt gegenüber der bisher benutzten Exponentialformel eine Reihe von Vorzügen, denn 1. stellt sie den Verlauf der Kurve über das ganze Gebiet dar, während die Exponentialformel nur einen mehr oder weniger grossen Teil der Isotherme wiedergibt. 2. Die in meiner Formel vorkommenden beiden Konstanten haben einen physikalischen Sinn, während die Bedeutung der beiden Konstanten der Exponentialformel völlig rätselhaft ist. Dass die letztere eine in vielen Fällen brauchbare Interpolationsformel ist, soll nicht geleugnet werden, aber eine weitere Bedeutung kommt ihr nicht zu.

Zusammenfassung der Resultate.

Es wird eine neue Adsorptionsisotherme abgeleitet:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} x.$$

Hier bedeuten x die adsorbierte Menge, a die ursprünglich vorhandene gelöste Menge und v das Volumen; $\left(\frac{a-x}{v}\right)$ ist somit gleich der Konzentration. S ist die Sättigung, d. h. das Maximum der Adsorption, und A und K sind zwei Konstanten.

Versuche mit Essigsäure, bei denen die Konzentration um das 3000fache und die Kohlenmenge um das Achtfache variierte, werden durch die neue Formel gut dargestellt.

Münster i. W., Physikalisches Institut.
4. April 1911.

Über den amorphen Schwefel. VII.

Die Gefrierpunktskurven des flüssigen Schwefels bei der Abscheidung von perlmutterartigem, bzw. rhombischem Schwefel.

Von

Alexander Smith und C. M. Carson.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 6. 11.)

Nomenklatur. Im Interesse der Genauigkeit und der Kürze ist eine Verständigung über die Benennung der bestbekannten Schwefelarten sehr nötig. In der ersten Kolumne sind die in dieser Abhandlung gebrauchten Symbole angegeben.

Symbol	Beschreibung	Stabilität	*Muthmann*
S_I	Rhombischer oder α-Schwefel	Bis auf 95·6°	Erste Modifikation
S_{II}	Monosymmetrischer oder β-Schwefel	95·6—119·25°	Zweite „
S_{III}	Perlmutterartiger Schwefel (Soufre nacré). Monosymmetrisch	Labil	Dritte „
S_{IV}	Monosymmetrisch	Sehr labil	Vierte „
S_λ	Dünnflüssiger Schwefel		
S_μ	Dickflüssiger Schwefel		

Angesichts der Verwirrung, welche aus der Anwendung des Namens β-Schwefel auf alle drei monosymmetrischen Varietäten[1]), die einer klaren Unterscheidung bedürfen, entstanden ist, sowie wegen der Tatsache, dass rhombischer Schwefel selten α-Schwefel benannt wird, scheint es vorteilhaft zu sein, die griechischen Buchstaben im Falle der festen, kristallinischen Schwefelarten fallen zu lassen, und dieselben durch die Ziffern von Muthmann zu ersetzen. Die für die flüssigen Modifikationen von Smith und Holmes[2]) eingeführten Bezeichnungen S_λ und S_μ haben dagegen allgemeine Aufnahme erfahren. Die durch Erhitzen von geschmolzenem Schwefel erhaltenen Mischungen dieser beiden Formen, im Falle, dass eine hinreichende Menge von S_μ anwesend ist, geben beim plötzlichen Abkühlen eine durchsichtige, gummiartige Masse

[1]) Z. B. in Gmelin-Kraut, Handb. [7] I, 343—348.

[2]) Smith, Holmes und Hall, Über den amorphen Schwefel, II. Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 606 (1905); Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 801 (1905).

— „plastischer“ Schwefel. Da nichts Entschiedenes über die in diesem Material vorhandenen Schwefelarten bekannt ist, so kommt er in der Tabelle nicht vor. Vermutlich ist dasselbe aber einfach eine überkältete Lösung von S_μ und S_λ. Trennung dieser Komponenten tritt langsam ein, und es wird nach einigen Stunden, bzw. Tagen ein undurchsichtiges Gemenge gebildet. Hieraus löst Schwefelkohlenstoff den kristallinischen, rhombischen Schwefel (S_I) aus, und es bleibt der „unlösliche“ amorphe Schwefel zurück. Dieser erhärtete, amorphe Schwefel wird zuweilen γ-Schwefel genannt. Theoretisch ist ein solcher amorpher Körper keine feste Substanz, sondern eine unterkühlte Flüssigkeit. Wenn nun das Unterkühlen des S_μ und dessen Durchgang durch den plastischen bis zum erhärteten Zustand mit keiner chemischen Veränderung verbunden ist, so sind γ-Schwefel und S_μ nicht nur alle beide Flüssigkeiten, sondern auch identische Stoffe. Infolge der Abwesenheit von irgendwelchen bestimmten Gründen zur Unterscheidung zwischen diesen Varietäten ist der γ-Schwefel in der Tabelle nicht aufgenommen.

Es wird immer noch häufig von „löslichem“ amorphem Schwefel gesprochen (z. B. in Gmelin-Kraut), wobei gewöhnlich die Bezeichnung im originellen Sinn (Berthelot), d. h. auf löslichen gefällten Schwefel Anwendung findet. Nun ist diese Schwefelart von Smith und Brownlee[1]) untersucht worden. Dieselbe besteht ganz aus Kristallen von sphäroidischer Gestalt (Smith und Brownlee, VI, 213), und da sie bei der gewöhnlichen Temperatur beständig, zweifellos nichts anderes als S_I ist. Diese Varietät ist im feuchten Zustand allerdings beim Anfühlen plastisch, etwa wie der Ton, eine Eigenschaft, welche vielleicht auf der nichtscharfkantigen Natur der einzelnen Partikeln beruht. Nach dem Trocknen aber findet man, dass sie durchaus kristallinisch und löslich ist. Die Anwendung der Beiwörter „löslicher amorpher“ auf den löslichen gefällten Schwefel ist daher irreführend und wäre mit Vorteil aufzugeben. Die Bezeichnung „löslicher amorpher Schwefel“ wird auch zuweilen auf denjenigen Teil einer Masse unterkühlten, noch plastischen und unerhärteten Schwefels angewendet, welcher von Schwefelkohlenstoff weggewaschen werden kann. Aber wir wissen nur, dass in einer solchen Masse S_λ anwesend und dem Lösungsmittel zugänglich ist, sowie dass zugleich etwas amorpher Schwefel (S_μ) aus der Masse in Tröpfchen (vielleicht in kolloidaler Suspension) mitgenommen wird[2]).

---

[1]) Über den amorphen Schwefel, VI. Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 209—226. (1907).

[2]) Smith und Holmes, Über den amorphen Schwefel, III. Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 261 (1906); Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 983 (1905).

Die Anwesenheit einer distinkten Varietät von löslichem, amorphem Schwefel ist nicht bewiesen worden. Die Bezeichnung ist daher in den beiden Anwendungen nichts anders als eine Ursache ganz überflüssiger Verwirrung.

Perlmutterartiger Schwefel, S_{III}. Mit dem S_{IV} haben wir hier nichts zu tun. Die Darstellungsweisen und Verhältnisse von S_I und S_{II} sind allen Chemikern geläufig. Dass man aber den S_{III} leicht beobachten kann, ist nicht allgemein bekannt.

Der geschmolzene Schwefel, nach dem Erhitzen in einem Versuchsrohr über 150° und darauffolgendem Abkühlen und Bewahren bei ungefähr 98° (z. B. in einem Wasserbad), kristallisiert leicht in glänzenden, nadelförmigen Kristallen von perlmutterartigem Schwefel (soufre nacré, Gernez). Zur Einführung der Kristallisation berührt man das Versuchsrohr mit einem kalten Körper, oder, noch besser, man reibt leise die innere Wand des Versuchsrohrs mit einer in der Flüssigkeit eingetauchten Glasstange. Die kristallographischen und andern Eigenschaften sind von Muthmann untersucht worden. Die distinkte Natur dieser Varietät wurde zuerst von Gernez[1]) erkannt. Dabei stützte er sich auf die von ihm mit Vorzug gebrauchte Unterscheidungsweise, d. h. auf die Beobachtung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit lag zwischen den sehr verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeiten S_I (langsam) und S_{II} (schnell). Dieser Befund wurde von Malus[2]) bestätigt.

Die Temperatur einer Schmelze beim Zuwachsen von S_{III}-Kristallen (Gefrierpunkt) ist, wie es scheint, nie gemessen worden. Versuche, das entgegengesetzte Phänomen, das Schmelzen, nach der gewöhnlichen Methode zu beobachten, resultieren ähnlich wie die gleichen Versuche mit S_I: der Körper darf eine Erweichung an den Kanten aufweisen, geht aber schnell in S_{II} über und schmilzt erst auf, oder in der Nähe der S_{II}-Kurve. So gibt Muthmann den Schmelzpunkt 113·5° an, ein Wert, welcher, wie wir später sehen werden, viel zu hoch ist. Von Malus wurde eine andere Schmelzmethode gebraucht, doch vermag er nicht, den Wert zu bestimmen. So schmilzt nach ihm die Substanz (S_{III}) beim Eintauchen in ein auf 106·6° erhitztes Bad. Auf derselben Seite sagt er aber, dass das Schmelzen bei 103·8° (unter Wiederfestwerden bei 102·8°) stattfindet.

Verhältnisse der Gefrierpunkte des Schwefels. Es müsste drei verschiedene Temperaturen geben, bei denen Gleichgewicht zwi-

[1]) Journ. de Physique **3**, 76 (1884).

[2]) Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 503 (1901).

schen flüssigem Schwefel und festem S_I, bzw. S_{II}, bzw. S_{III} existiert. Die Sachlage ist aber dadurch kompliziert, dass die Flüssigkeit aus einer Mischung von S_λ mit veränderlichen Mengen von S_μ besteht. Der S_μ spielt die Rolle einer fremden Substanz und erniedrigt den Gefrierpunkt der Schmelze, und zwar proportional zu der im Augenblick des Gefrierens anwesenden Menge S_μ (Smith und Holmes[1])). Obschon Smith und Holmes nur die Gefrierpunkte bei der Abscheidung von S_{II} untersuchten, leuchtet es doch sofort ein, dass der S_μ einen ähnlichen Einfluss ausüben muss, auch dann, wenn, unter geeigneten Umständen, eine der beiden andern Formen auskristallisiert. Daher gibt es nicht drei Gefrierpunkte, sondern drei verschiedene Gefrierpunktskurven (siehe Fig. 1). Eine jede von diesen Kurven entspricht der Abscheidung einer verschiedenen festen Phase und enthält die Gefriertemperaturen von Schmelzen, aus welchen diese feste Varietät bei Anwesenheit von verschiedenen Mengen von S_μ kristallisiert. Die vorliegende Arbeit ergänzt diejenige von Smith und Holmes (I) und befasst sich mit den Gefrierpunktskurven von S_I, bzw. S_{III}. Diese Kurve (S_{III}) ist nie vorher untersucht worden, und jene (S_I) nur durch Messen von Schmelzpunkten (die Kruytschen Schmelzpunktmessungen werden weiter unten besprochen).

Jede Kurve enthält zwei besonders interessante Punkte. Der eine ist der Punkt, in welchem die eine oder andere der festen Formen im Gleichgewicht mit reinem S_λ steht. Da der Schwefel nicht geschmolzen werden kann, ohne dass etwas S_μ entsteht, so kann dieser Punkt eigentlich nicht beobachtet werden. Indem aber der geschmolzene Schwefel bei einer möglichst niedrigen Temperatur bereitet wird, und für die Anwesenheit eines verzögernden Katalysators (SO_2) gesorgt wird, damit dass die Bildung von S_μ langsamer eintritt, kann man diesem Punkte sehr nahe kommen. Dieser Punkt heisst gewöhnlich „der" Gefrierpunkt der Substanz. Aber angesichts der unzähligen Gefrierpunkte (auf derselben Kurve), welche eine jede Schwefelart aufweisen kann, tut man gut, um die Gefahr der Zweideutigkeit zu vermeiden, diesen Punkt mit einem besondern Namen zu belegen. Wir nennen ihn den idealen Gefrierpunkt, in Erinnerung an die Tatsache, dass derselbe sich zwar annähern, aber doch nicht ganz erreichen lässt. Beim Auskristallisieren von S_{II} wurde dieser Punkt von Smith und Holmes (I) bestimmt. Die Menge S_μ, welche einem jeden Mitglied einer Reihe von Gefrierpunkten entsprach, wurde gemessen, und durch Extrapolieren auf einer sehr kurzen Strecke wurde der ideale Gefrierpunkt (119·25°) erhalten,

[1]) Über den amorphen Schwefel, I. Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 469 (1903).

bei welchem S_μ Null ist. Die höchsten der direkt beobachteten Gefrierpunkte waren 119·17 und 119·165° [1]). Dass der ideale Punkt sich so eng annähern lässt, ist nicht ohne Bedeutung, denn es wird hierdurch bewiesen, dass durch sorgfältig ausgeführte Gefrierversuche solche Punkte mit einem Fehler von weniger als 0·1° beobachtet werden können.

Der andere, durch besondere Eigenschaften ausgezeichnete Punkt ist der, bei welchem S_μ anwesend ist, und zwar in der zum Gleichgewicht mit S_λ bei dem Gefrierpunkt der Mischung nötigen Menge. Dieser heisst der natürliche Gefrierpunkt. Bei der Abscheidung von S_{II} als feste Phase wurde dieser Punkt von Smith und Carson [2]) bei 114·5° gefunden. Wenn die Schmelze sehr langsam abgekühlt wird, derart, dass durch Rückgang der umkehrbaren Reaktion $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ die Flüssigkeit den zu einer jeden Temperatur gehörigen Gleichgewichtszustand in bezug auf S_λ und S_μ beständig einnimmt, findet in diesem Punkte das Gefrieren jedesmal statt. Bei Anwesenheit einer Spur Ammoniak (Katalysator) wird die Ausgleichung beschleunigt, ist aber immer sehr weit davon entfernt, momentan zu sein. Bei rascher Abkühlung der vorher hocherhitzten Schmelze (Ammoniak abwesend), tritt das Gefrieren bei niedrigern, unter 114·5° liegenden Temperaturen ein, entsprechend der grössern Mengen von S_μ, welche noch zugegen sind. Es muss auch ausdrücklich erhoben werden, dass der entgegengesetzte Prozess, das Schmelzen, ähnlich beeinflusst wird. Alle festen Proben, gleichgültig, ob sie anfangs S_μ enthalten oder nicht, und unabhängig von der festen Form (S_I, S_{II} oder S_{III}), aus welcher sie bestehen, schmelzen, bei genügend langsamer Erhitzung, bei demselben Punkt (114·5°). Dieses Resultat lässt sich aus der Theorie vorhersehen und wird durch Versuche bestätigt. Bei langsamer Erhitzung ändern sich noch vor Erreichung dieses Punktes (114·5°) die andern kristallinischen Schwefelarten in S_{II} um. Dagegen bei Benutzung von reinem S_{II} lässt sich die Schmelztemperatur durch rasche Erhitzung zwar sehr nahe an 119·25° heranrücken, aber bei langsamer Erhöhung der Temperatur muss das einzige System erhalten werden, welches bei Koexistenz einer festen und einer flüssigen Phase dauernd beständig ist, d. h. diejenige Lösung von S_λ und S_μ neben festem S_{II}, welche bei 114·5° stabil ist.

Die hier zur Messung der Gefrierpunkte gebrauchte Me-

[1]) Wigand fand den Schmelzpunkt bei 118·95° und ist der Ansicht, dass diese Messung den wahren Wert des idealen Gefrierpunkts angibt. Diese Beobachtung wird am Ende dieser Abhandlung besprochen.

[2]) Über den amorphen Schwefel, IV. Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 698 (1907).

thode. Der durch Umkristallisation gereinigte und durch Erwärmung an der Luft vom Lösungsmittel befreite Schwefel wird in ein Versuchsrohr neben einem Thermometer mit kleiner Kugel gebracht. Er wird in einem Glycerinbad auf die gewünschte Temperatur erhoben. Er wird dann durch Setzen in ein Bad, welches kochendes Wasser oder eine siedende Chlorcalciumlösung enthält, schnell auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt. Zur Einführung der Kristallisation wird der Boden des Versuchsrohrs an der innern Seite mit dem Thermometer leise gestrichen. Sobald die Kristallisation sich einstellt, fängt die Temperatur an zu steigen, um bald, wenigstens auf einige Zeit, stationär zu werden. Der Übergangspunkt wird nicht immer erreicht, denn die befreite Schmelzwärme reicht nicht immer aus, um die ganze Unterkühlung zu überwinden. Häufig auch, ehe dass der Gefrierpunkt genau abgelesen werden kann, fängt Kristallisation von S_{II} und S_I unter Temperaturzunahme an. Diese Verwicklung wird am besten umgangen, indem die Schmelze derart gerührt wird, dass nach dem Erscheinen des ersten Kristalls die Wände des Versuchsrohrs von dem Thermometer nicht berührt werden.

Das Thermometer wurde von Zeit zu Zeit mit einem amtlich geeichten Instrument verglichen, und es sind die weiter unten angegebenen Ablesungen bis auf einen Zehntelgrad genau. Die Erreichung eines höhern Grades der Genauigkeit, etwa durch Gebrauch verfeinerter Temperaturmessapparate, war durch das Wesen des Problems ausgeschlossen.

Der ideale Gefrierpunkt $S_\lambda \rightarrow S_{III}$ (perlmutterartiger Schwefel). Um die Bildung von S_μ möglichst zu vermeiden, wurde der Schwefel, welcher nach der üblichen Reinigungsbehandlung den nötigen hemmenden Katalysator (SO_2) enthält, bei einer niedrigen Temperatur (123°) geschmolzen. Die Probe wurde darauf in ein Chlorcalciumbad bei 102° gebracht, wo sie bald die neue Temperatur annahm. Beim jetzt angefangenen, oben beschriebenen Rühren mit dem Thermometer, fing die Kristallisation an. Die Temperatur stieg langsam und gelangte endlich zum Stillstand. Es wurden mit verschiedenen Proben Ablesungen wie die folgenden erhalten: 106·6, 106·8, 105·8, 106·4, 106·8, 106·0, 106·7, 106·8°. Gewöhnlich erst nach einem Intervall von einer halben Minute fing die Temperatur an, schnell zu steigen, um bei 116 bis 117° wieder Halt zu machen. Für diese Erscheinung war die Bildung und das schleunige Fortwachsen von S_{II}-Kristallen (gewöhnlicher monosymmetrischer Schwefel) verantwortlich. Ähnliche Proben, welche nur bis auf 115° gekühlt wurden, zeigten schliesslich Gefrier-

punkte zwischen 118 und 119°, also unweit von dem idealen Gefrierpunkt des S_{II} (119·25°). Bei den auf 102° unterkühlten Proben war der Umfang der Unterkühlung (17°) zu gross, um von der bei der Umwandlung befreiten Wärme überwunden zu werden. Selbst beim Kühlen auf nur 115° wurde die Unterkühlung nicht ganz überwunden. Diese Versuche zeigen, dass der ideale Gefrierpunkt von S_{II} bei der Bildung von S_{III} ($S_\lambda \rightarrow S_{III}$) nahe über 106·8° liegen muss.

Der natürliche Gefrierpunkt $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda \rightarrow S_{III}$. Der Schwefel wurde bei 130 bis 140° geschmolzen und zur Erleichterung der Erreichung des Gleichgewichtszustandes mit Ammoniak behandelt. Das Versuchsrohr wurde in siedendes Wasser (bei 99°) gestellt, und Beobachtungen wurden wie vorher ausgeführt. Die erhaltenen Werte waren: 103·2, 103·4, 103·1, 103·1, 103·3, 103·4, 103·0°. Bei noch nicht vollständigem Festwerden trat in einigen Proben Kristallisation zu S_I (rhombisch) ein. In diesen Fällen ging die Temperatur langsam auf 108·9, 109·3, 108·7, 109·5°. In sämtlichen Proben entstanden zuletzt Kristalle von S_{II} (monosymmetrisch), wobei die Schlusstemperaturen zwischen 113 und 114° lagen. Bei einem typischen Falle waren die Ablesungen folgende: erster Gefrierpunkt 103·4, zweiter 109·2, dritter 113·6°. Wegen der grossen Unterkühlung, welche zu überwinden war, liegen der zweite und dritte Punkt selbstverständlich unter den natürlichen Gefrierpunkten für S_I und S_{II}. Aus den Versuchen geht hervor, dass der natürliche Gefrierpunkt bei der Abscheidung von S_{III} in der Nähe von 103·4° liegt.

Die im Gleichgewicht stehende Menge von S_μ bei 103·4° kann mittels Extrapolation aus der Gleichgewichtskurve von Smith und Holmes (III, 279) erhalten werden. So ist bei 130° der Gehalt an S_μ 4·2% des gesamten Schwefels. Bei 114·5° ist der Gehalt 3·6%[1]. Bei 103·4° ist er ungefähr 3·1%.

---

[1] In Smith und Carson, IV, 704, Zeile 17, ist, statt „bei 114·5° — dem natürlichen Gefrierpunkt mit 3·7% S", zu lesen: „bei 114·5° — dem natürlichen Gefrierpunkt mit 3·7 Teilen S_μ auf 100 Teile S_λ, eine Menge, welche 3·6% des Gesamtschwefels entspricht". In einer spätern Abhandlung [Smith und Carson, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 206 (1907)] nämlich, haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass die bei den Gefrierpunktsmessungen, sowie in der zugehörigen Kurve angegebenen Mengen S_μ angemessenerweise in Teilen S_μ auf 100 Teile S_λ ausgedrückt waren, aber zur Bereitung des vollständigen Diagrammes (Smith und Carson, IV, 702) einer Umrechnung bedürfen. Hierzu waren die entsprechenden Prozente des Gesamtschwefels nötig, um die Gefrierpunktsdaten mit den Prozenten S_μ in der Flüssigkeit (beim Gleichgewicht) in Einklang zu bringen. Die Änderung würde allerdings bei dem gewählten Massstab an der Kurve nicht sichtbar sein. Wie

Gefrierpunkte mit grössern S_μ-Mengen. Der Schwefel wurde bei 113° geschmolzen und nach Behandlung mit Schwefeldioxyd, um nachherigen Verlust an S_μ zu verhindern, auf verschiedene über 150° liegende Temperaturen erhitzt. Die Schmelzen wurden alsdann in einem Bade auf geeignete Temperaturen zwischen 96 und 100° abgekühlt. Es wurde Kristallisation angeregt und der Gefrierpunkt ganz wie vorher beobachtet. Auf diese Weise wurden Gefrierpunkte von 99·8 bis 101·8° notiert. Indem eine grosse Menge der Flüssigkeit schon vor Konstantwerden der Temperatur fest geworden war, so war es leider unmöglich, Messungen der bei diesen Temperaturen in der Flüssigkeit anwesenden Mengen S_μ zu erhalten. Diese Versuche liefern daher keine neuen Punkte, welche bei der Ermittlung der Kurve Hilfe leisten können. Dieselben sind aber von Interesse, indem sie sehr niedrige Gefrierpunkte zum Vorschein bringen.

Der ideale Gefrierpunkt $S_\lambda \rightarrow S_I$ (rhombischer Schwefel). Kruyt hat es versucht, scharfe Gefrierpunkte bei der Kristallisation von rhombischem Schwefel (S_I) zu beobachten, jedoch vergebens, denn es veränderten sich die Kristalle von S_I immer schnell in solche von S_{II}, unter gleichzeitigem Steigen der Temperatur auf 110 bis 115°. Diese Schwierigkeit ist allerdings sehr störend. Indem aber das Rohr in ein Bad bei 108° gestellt wird (also über den Gefrierpunkt für S_{III}), ist es doch leicht möglich, die bei der Absetzung von S_I herrschende Temperatur abzulesen, ehe Kristallisation in die beständigere Form angefangen hat. Ablesungen von 111·8 bis 112·8° wurden auf diese Weise erhalten. Da eine kleine Menge S_μ in der Schmelze zugegen sein muss, so schliesst man, dass der wahre Wert des idealen Gefrierpunkts $S_\lambda \rightarrow S_I$ ein wenig über 112·8° liegen muss.

Der natürliche Gefrierpunkt $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda \rightarrow S_I$. Diese Bestimmung wurde auf gleiche Weise wie beim S_{III} ausgeführt. Die Resultate waren 109·9, 110·1, 110·2, 110·2°. Der natürliche Gefrierpunkt von $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda \rightarrow S_I$ liegt daher nahe an 110·2°. Die Menge S_μ beim Gleichgewicht in der Flüssigkeit bei 110·2° ergibt sich durch Extrapolation aus der Smith und Holmesschen Gleichgewichtskurve auf ungefähr 3·4%.

Preuner und Schupp [Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 152 (1909)] ganz richtig sagen, hätte Kruyt [I, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 553 (1908)] die Prozente S_μ beim Gleichgewicht in der Schmelze nicht so behandeln sollen, wie er es tat, als wenn sie Teile S_μ auf 100 Teile S_λ waren. Der Irrtum rührte von einem Missverständnis unserer Korrektur her. Beiläufig sei bemerkt, dass die Kruytsche Abhandlung das klarste und übersichtlichste Résumé der ganzen Literatur des amorphen Schwefels enthält, das bisher erschienen ist.

Nachdem Kruyt (I, 546) gefunden hatte, dass die Gefrierpunkte von S_I unter den von ihm gebrauchten Bedingungen, noch bevor die Ablesungen gemacht werden konnten, in solche von S_{II} umgetauscht wurden, bestimmte er drei auf der Gleichgewichtskurve für S_I und flüssigen Schwefel liegende Punkte durch Schmelzpunktsbestimmungen. Der Schwefel wurde in kleinen Mengen in kapillare Schmelzpunktsrohre gebracht, und es wurde die Temperatur eines Bades bestimmt, in welchem der Schwefel beim schnellen Eintauchen eben schmolz. Auf diese Weise wurde jener vor dem Schmelzen eintretenden Umwandlung in S_{II} vorgebeugt, welche die langsam ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen immer zu hoch ausfallen lässt. Eine gewisse derart behandelte Probe von S_I schmolz bei 112·4°. Nach dem Vorerhitzen während einiger Zeit bei 112·2°, bis die Umwandlung in S_{II} vollständig war, schmolz ein Teil derselben Probe nunmehr bei 118·5°. Nun gibt die Gefrierpunktskurve von Smith und Holmes (I, 477) den Gehalt an S_μ an, welche S_{II} enthalten muss, um diese Schmelztemperatur (genauer, diesen Gefrierpunkt) zu besitzen. Es waren somit der Schmelzpunkt von dieser Probe von S_I, sowie auch dessen Gehalt an S_μ, bekannt. Andere Proben von S_I wurden bei 90° und bei 65° einige Zeit erhitzt, zuerst in Ammoniakatmosphäre, um die Bildung von S_μ zu fördern, und nachher an der Luft, um die Bildung des verzögernden Katalysators (SO_2) zu erlauben, und es wurden ihre Schmelzpunkte und Gehälter an S_μ auf dieselbe Weise bestimmt. Die Linie, welche diese drei beobachteten Punkte verbindet, traf die Temperaturachse ($S_\mu = 0$) bei 112·8°, und es liegt daher hier der ideale Schmelzpunkt (Gefrierpunkt). Dieselbe Linie schneidet die Smith und Holmessche Gleichgewichtskurve von S_μ und S_λ in der flüssigen Phase bei 110·5°. Dies ist daher der natürliche Gefrierpunkt von S_I (3·5% S in der Flüssigkeit).

Der Kruytsche Wert für den idealen Gefrierpunkt stimmt genau mit dem unserigen (siehe oben, 112·8°) überein. Für den natürlichen Gefrierpunkt fanden wir einen Wert (110·2°), der 0·3° niedriger liegt als der seinige. Die Gleichgewichtskurve von Smith und Holmes ist notwendigerweise weniger zuverlässig in dieser Gegend, wo bei den niedrigsten Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichts am langsamsten erfolgt, und die zu bestimmenden Mengen S_μ die kleinsten sind. Da der Kruytsche Wert auf einer ziemlich weiten Extrapolation von dem am wenigsten genauen Ende der Kurve beruht, so liegt unser durch direkte Beobachtung des Gefrierens erhaltener Wert wahrscheinlich der Wahrheit näher.

Übersicht der Schwefelgefrierpunkte. Die Gefrierpunkte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei die Autoren wie folgt angegeben sind: Wigand (W), Kruyt (K), Smith (S), Holmes (H), Carson (C).

Feste Phase	Punkt im Diagramm	Gefrierpunkt, bestimmt durch Schmelzen	Gefrieren	% S_μ
S_I	*A*, idealer Gefrierpunkt	118·95 (W), 118·5 (K)	119·25 (S. u. H.)	0·0
	B, natürl. „		114·5 (S. u. C.)	3·6
S_{II}	*C*, idealer „	112·8 (K)	112·8 „	minimal
	D, natürl. „	110·5 (K)	110·2 „	3·4
S_{III}	*E*, idealer „		106·8 „	minimal
	F, natürl. „		103·4 „	3·1

In der Figur wird ein Teil des von Smith und Carson früher publizierten Schwefeldiagramms wiedergegeben mit Hinzufügung der Gefrierkurven von S_I und S_{III}. *AB*, *CD* und *EF* enthalten die Gefrierpunkte für monosymmetrischen Schwefel (S_{II}), bzw. rhombischen Schwefel (S_I), bzw. die dritte Modifikation (perlmutterartigen, S_{III}), und zeigen die Erniedrigungen durch zunehmende Mengen von S_μ. *B*, *D* und *F*, die natürlichen Gefrierpunkte, liegen auf *BDF*, dem extrapolierten Teil der Smith und Holmesschen Gleichgewichtskurve.

120° A 115° B C 110° D E 105° F 100° 1 2 3 4 5 % S_μ

Die ältern Bestimmungen von diesen Punkten wurden ausgeführt, bevor die in der letzten Zeit entdeckten Tatsachen (z. B. über den Unterschied zwischen idealen und natürlichen Gefrierpunkten, den Einfluss von Katalysatoren usw.), die Benutzung von sachgemässen Vorsichtsmassregeln ermöglichten. Diese ältern Resultate differieren daher stark untereinander. So z. B. reichen die Schmelzpunkte für S_I von 104·5° (Berzelius) bis auf 114·5° (Brodie) und 115° (Person, Kopp), und selbst 124 bis 125° (natürlich vorkommende Kristalle, Sylvestri). Soweit sie überhaupt erklärlich sind, zeigen sie die Tendenz nach dem natürlichen Gefrierpunkt von S_{II} (114·5°), in welchem sämtliche Formen schmelzen müssen, wenn sie genügend langsam erhitzt werden.

Die oft zitierten Schmelzpunkte: S_I, 114·5° (Brodie); S_{II}, 120° (Brodie); S_{III}, 113·5° (Muthmann) sind offenbar in verschiedenen Graden irrig und sollten jetzt aus den Hand- und Lehrbüchern fortfallen. Es ist auch hier am Platze, die Aufmerksamkeit in bezug auf das Diagramm zu lenken, welches die Resultate der vortrefflichen Untersuchung von Tammann[1]) über die Einflüsse des Drucks auf die Übergangspunkte des Schwefels vorstellt, und welches in vielen Büchern über physikalische Chemie wiedergegeben wird. Bei der Anführung dieses Diagramms ist es unerlässlich, zu betonen, dass sämtliche Punkte und Linien durch die Anwesenheit von S_μ sehr stark beeinflusst werden. So z. B. ist bei 150° in einem offenen Gefäss (also bei 760 mm Druck), 7% S_μ beim Gleichgewicht anwesend, und das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein dieser Menge S_μ (bei 760 mm) macht einen Unterschied von 10° im Gefrierpunkt von S_λ aus. Nun ist S_μ dichter als S_λ (Smith, Holmes und Hall II), und es muss somit eine Zunahme des Drucks eine Verschiebung des Gleichgewichts $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda$ zu gunsten des S_μ herbeiführen. Im dreifachen Punkt S_I — S_{II}-Flüssigkeit, welche von Tammann bei 153·5° und 1393 Atmosphären gefunden wird, muss daher ein Unterschied von bedeutend mehr als 10° zwischen den wahren Lagen des Punkts bestehen, je nachdem man den idealen dreifachen Punkt $S_I — S_{II} — [S_\lambda]$ oder den natürlichen $S_I — S_{II} — [S_\lambda \rightleftarrows S_\mu]$ ins Auge fasst. Ähnlicherweise muss es zwei Linien für die Schmelzkurve S_I geben, welche Tammann bis auf 3047 Atmosphären (190°) verfolgte, und zwar eine für das ideale Gleichgewicht $S_I — [S_\lambda]$ und das andere für das natürliche Gleichgewicht $S_I — [S_\lambda \rightleftarrows S_\mu]$, und es müssen diese beiden Linien besonders bei den höhern Drucken sehr viel voneinander abweichen. Tatsächlich stellen die Daten (und das Diagramm) von Tammann[2]) die natürlichen Zustände (S_λ und S_μ in Gleichgewicht) nicht dar, und noch weniger geben sie die idealen Zustände (reiner S_λ) wieder. Eine ziemlich gute Annäherung der natürlichen Zustände liesse sich wahrscheinlich mittels seiner Methode erreichen, wenn Ammoniak gebraucht würde, und die zur Erreichung des Gleichgewichts nötige Zeit erlaubt würde. Eine Studie der idealen Zustände ist mit einem Apparat, welcher 3000 Atmosphären Druck ausstehen muss, wahrscheinlich unmöglich. Doch gewinnt man beim Lesen der für Studierende bestimmten Diskussionen

[1]) Ann. d. Phys. [3] **68**, 633 (1899): Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

[2]) Bei den langsamer ausgeführten Versuchen, d. h. bei denjenigen, welche nach den jetzigen Ansichten die Bildung von S_μ begünstigen, fand er, dass der dreifache Punkt um 1·5° sank, und bei 152° und 1355 Atmosphären lag.

dieser Arbeit den Eindruck, als wären die letztern, theoretisch einfachern, aber praktisch unerreichbaren und sehr verschiedenen Daten diejenigen, welche tatsächlich in Händen sind.

Das Molekulargewicht von in S_λ gelöstem S_μ. Der Wert des Molekulargewichts von S_μ wurde von Smith und Holmes (I) bestimmt. Durch Gefrierpunktsbeobachtungen, nebst Messung der anwesenden Menge S_μ, ermittelten dieselben die durch ein Atomgewicht Schwefel verursachte Erniedrigung. Aus der Schmelzwärme von Person (9·368), die damals einzig dastehende Messung, berechneten sie die molekulare Erniedrigung. Das Dividieren der zweiten durch die erste Zahl ergab die Anzahl der Atome im Molekül des unlöslichen Schwefels als 7·75 und liess die Formel S_8 als die wahrscheinlichste erscheinen. Seitdem haben Tammann[1]) eine indirekte, wenig zuverlässige, und Wigand[2]) eine direkte Bestimmung derselben Schmelzwärme gemacht. Letzterer, aus vier Beobachtungen, welche durchschnittlich um beinahe 6 °/₀ von dem Mittel abweichen, erhielt die Zahl 10·4. Obschon dieses Resultat eher auf S_7 als auf S_8 deutete, glaubte Wigand, dass die Formel S_8 vorzuziehen sei. In der allerletzten Zeit ist eine recht sorgfältige Untersuchung der Schmelzwärme von Lewis und Randall[3]) ausgeführt worden. Dieselben fanden für die Schmelzwärme bei der Umwandlung von S_{II} in reinen S_λ, auf 100° umgerechnet, den Wert 11·1. Herr Lewis hat uns darauf aufmerksam gemacht, dass angesichts dieses Resultats die Frage nach dem Molekulargewicht des S_μ wieder aufgeworfen wird. Anstatt ihre Ansichten den Gegenstand einer besondern kurzen Mitteilung zu machen, haben die Herren Lewis und Randall uns erlaubt, folgendes aus dem geschätzten Briefe des erstern hier zu veröffentlichen:

„Von der bekannten Übergangswärme von S_I und S_{II} und den Schmelzpunkten dieser beiden Formen ausgehend, finden wir jetzt, durch eine vollständig unabhängige thermodynamische Berechnung, einen Wert der Schmelzwärme von S_{II}, welcher mit dem von uns experimentell gefundenen (11·1) identisch ist. Dieser Wert führt auf die Zahl 277 für die molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts. Beim Dividieren von dieser Zahl durch die von Ihnen früher gefundene atomare Erniedrigung (42·5°) kommt man auf 6·5 als die Zahl der Atome in dem Molekül von S_μ. Nun, angenommen dass Ihre experimentelle Bestimmung der atomaren Erniedrigung den richtigen Wert ergab, so sollte

[1]) Kristallisieron und Schmelzen, 273.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 293 (1908).

[3]) Journ. Amer. Soc. **33**, 485 (1911).

man erwarten, dass die auf Grund derselben erhaltene molekulare Atomzahl eher zu hoch als zu niedrig ausfallen muss, denn es lässt sich als eine allgemeine Regel aussagen, dass bei zwei Flüssigkeiten, welche ineinander nicht vollständig löslich sind (Lewis sieht die Mischung von S_μ und S_λ als einen Fall „unvollständiger Lösung" an, loc. cit. S. 477 und 479), die eine den Schmelzpunkt der andern nicht um so viel erniedrigen wird, als wenn sie vollständig löslich wären. Nehmen wir den von Preuner und Schupp (loc. cit. 151) notierten Parallelismus zwischen den in dem Dampf vorhandenen Mengen von S_6 und den durch plötzliche Abkühlung des Dampfs erhaltenen Mengen von unlöslichem Schwefel in Betracht, so scheint es mir, dass wir aus den Versuchen von Preuner und Schupp und den Ihrigen mit ziemlicher Sicherheit schliessen können, dass die Formel des unlöslichen Schwefels S_6 ist."

Nach dem Erscheinen der schönen Arbeit von Preuner und Schupp waren wir selbst nicht mehr von der Richtigkeit der Formel S_8 vollständig überzeugt. Die neue Schmelzwärme von Lewis und Randall, in Verbindung mit den von ihnen entwickelten, oben angeführten Ansichten, lassen die Formel S_6 als die vernünftigste Schlussfolgerung aus den bekannten Tatsachen erscheinen. Es ist nur hierbei zu betonen, dass dieser Schluss die atomare Erniedrigung voraussetzt. Nun hat Kruyt (I, 538) die Frage aufgeworfen, ob bei den Gefrierpunktsbestimmungen von Smith und Holmes die abgeschiedenen Kristalle (S_{II}) frei von S_μ waren. Er meint, dass eine beträchtliche Löslichkeit von S_μ in S_{II} nämlich ein Vermindern der Erniedrigung mit sich bringen und einen ungenauen Wert der atomaren Erniedrigung zur Folge haben würde. Nun genügen die bekannten Tatsachen nicht dazu, diese vermutete Löslichkeit entweder zu beweisen oder abzulehnen, und es ist selbst eine merkliche Löslichkeit von S_μ in S_{II} mit der Richtigkeit des erhaltenen Werts für die atomare Erniedrigung wohl vereinbar. Um Raum zu ersparen, wollen wir die Diskussion dieser von Kruyt aufgeworfenen Frage erst dann aufnehmen, wenn einige nötige, noch unbekannte Tatsachen, wovon mehrere der Beobachtung leicht zugänglich zu sein scheinen, durch Versuche, die wir bald zu Ende zu bringen hoffen, ermittelt worden sind.

Erwiderung auf eine Kritik des Punkts $S_\lambda \rightarrow S_{II}$, 119·25°. Wigand[1]) hat es versucht, den idealen Gefrierpunkt von S_{II} dadurch zu ermitteln, dass er den Schmelzpunkt von S_{II} bestimmte. Er sieht sein Resultat (118·95°) als zuverlässiger an als dasjenige von Smith und Holmes (119·25°). Er meint, dass die Methode von Smith und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 448 (1909).

Holmes, indem sie auf „eine annäherungsweise Bestimmung des Gehalts an $S_{unlös.}$“ beruht, „nicht sehr genau“ ist. Es wurde der für seine eigenen Versuche gebrauchte S_{II} dadurch bereitet, dass der Schwefel mehrere Stunden auf 100—110° erhitzt wurde. Nun fand Kruyt (1, 549), dass der Schmelzpunkt des Schwefels (S_{II}) durch Aufbewahren der Substanz während nur einer Stunde auf 90° und kurze Erhitzung auf 112·2° um 3·2° erniedrigt wurde. Die Benutzung seitens Kruyt von Ammoniak bei 90°, um die Erreichung des Gleichgewichts zu beschleunigen, erklärt den grossen Umfang der Erniedrigung, aber sein Resultat ist ein Beweis dafür, dass S_μ in kristallinischem Schwefel gebildet wird, und dass somit auch beim Wigandschen Versuch etwas S_μ aufgetreten sein dürfte. Die Wigandsche Methode brachte daher die Anwesenheit von S_μ mit sich, ohne eineu Weg zur Ermittlung der Menge desselben einzuschliessen. Nun ist aber eine Methode, welche selbst eine „annäherungsweise Bestimmung des Gehalts an $S_{unlös.}$“ zulässt, gewiss einer solchen, welche überhaupt keine solche Bestimmung erlaubt, vorzuziehen. Die Möglichkeit einer Umwandlung in S_μ während der Erhitzung des S_{II} wurde von Wigand in Betracht gezogen, aber er sagt: „Es war jedoch selbst nach 18stündiger Erhitzung auf 110° eine solche Umwandlung nicht konstatierbar; der Schwefel löste sich restlos in Schwefelkohlenstoff.“ Um aber den Gefrierpunkt von 119·25 auf 118·95° (d. h. um 0·3°) zu erniedrigen, ist die Anwesenheit von nur 0·2% S_μ nötig! Es werden wohl wenige Chemiker mit Wigand der Ansicht sein, dass bei frisch bereiteten Kristallen, welche S_μ gelöst oder sehr fein verteilt enthalten, der Schwefelkohlenstoff ein zuverlässiges Reagens sein wird, und eine so kleine Menge S_μ wie diese als einen leicht erkennbaren Rest hinterlässt. Angesichts der auf dem allgemeinen Verhalten der dynamischen Isomeren beruhenden starken Wahrscheinlichkeit, dass S_μ gebildet werden muss, ist eine streng experimentelle Beweisführung und nicht eine blosse Annahme nötig, um seine Deutung dieser scheinbar vollständigen Löslichkeit plausibel zu machen.

Die von Smith und Holmes bei den Gefrierpunktsbestimmungen benutzten Thermometer wurden zweimal von Dr. F. R. Jewett mit einem Platinwiderstandsthermometer, das er damals zu einem andern Zweck in Gebrauch hatte, verglichen. Bei dem ersten Vergleich fand er, dass 5·260° am Beckmannschen Thermometer gleich 118·000 ± 0·005°, und beim zweiten, dass 4·420° gleich 118·000 ± 0·002° (an der thermodynamischen Skala) waren. Die unsern Temperaturmessungen anhaftenden Fehler waren also gewiss nicht so gross wie ± 0·01°. Wenn der

Wigandsche Wert höher als der unserige gewesen wäre, so hätte ungenügende Kalibration seines Thermometers den Unterschied erklären können. Indem er aber niedriger war, so ist die Anwesenheit von S_μ in seinem S_{II} die natürlichste Erklärung der Abweichung.

Kruyt[1]) hielt den Wert 119·25° aufrecht, und Wigand[2]), in einer Erwiderung, nachdem er darauf hinwies, dass käufliche [somit alte] Kristalle von rhombischem [nicht monosymmetrischem] Schwefel bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff manchmal Flocken von unlöslichem Schwefel hinterlassen, eine Tatsache, welche der Lage nicht entspricht, fährt weiter (S. 243) wie folgt fort: „Schliesslich ist auch gar nicht einzusehen, warum eventuell vorhandener S_μ den Schmelzpunkt des kristallisierten Schwefels erniedrigen sollte. In flüssigem Zustande ist zwar die „unlösliche" Schwefelmodifikation (S_μ) homogen in der löslichen Modifikation (S_λ) gelöst und erniedrigt daher den Erstarrungspunkt. Beim Erstarren tritt jedoch Entmischung ein, und der lösliche Schwefel kristallisiert, wie ich kürzlich nachweisen konnte, rein aus. Ein erniedrigender Einfluss eines in kleinen Mengen heterogen beigemengten Körpers auf den Schmelzpunkt einer kristallinischen Substanz ist aber nicht anzunehmen." [Sperrdruck wie im Original.] Schmilzt aber, selbst bei einer weit unter 0° liegenden Temperatur, eine heterogene Mischung von Eis und Salz nicht doch? Würde ein bei 118° erhitzter S_{II}-Kristall beim Bestreuen mit gepulvertem S_μ nicht rasch „tauen"? Die bisher bekannten Tatsachen sprechen eindeutig dafür. Es steht die Tatsache noch fest, dass die Kruytschen Kristalle nach vorhergehender Erhitzung bei einer niedrigern Temperatur schmolzen, als diejenigen, welche nicht vorher erhitzt wurden. Wenn die Erniedrigung nicht durch anwesenden S_μ hervorgebracht wurde, wie ist sie zu erklären?

Die Wigandsche Berechnung der Reaktionswärme $S_\lambda \rightarrow S_\mu$. Aus den Mengen S_μ die in Gleichgewicht in geschmolzenem Schwefel bei verschiedenen Temperaturen vorhanden sind, dürfte man, wie es Schaum[3]) hervorhebt, erwarten, die Umsetzungswärme von S_λ in S_μ berechnen zu können. Bei ihren Messungen dieser Gleichgewichtsmengen haben Smith und Holmes diese Sache in Betracht gezogen (III, 267), ohne jedoch Berechnungsresultate anzugeben. Fussend auf die Daten von Schaum hat Wigand[4]) die Berechnung dieser wichtigen Kon-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 338 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 242 (1911).
[3]) Lieb. Ann. **308**, 23 (1899).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 304 (1908).

stante versucht. In ihrer sehr wertvollen Arbeit über die Wärmegehalte der verschiedenen Schwefelarten zeigen jetzt Lewis und Randall (loc. cit. 477), dass die Tatsache, dass Wigand auf diese Weise einen plausibeln Wert (21·1 kal. bei 131°) erhalten hat, auf einem reinen Zufall beruht. Die genannten Autoren zeigen nämlich, dass wenn Wigand andere als die von ihm in Betracht gezogenen Temperaturen gewählt hätte, so hätte er Werte erhalten, welche von 2·3 kal. bis auf ein Maximum von 146 kal. steigen. Da die wahre Reaktionswärme zwischen so engen Temperaturgrenzen nicht viel variieren kann, so beweist dieses Resultat, dass die von Wigand angewandte Methode zur Berechnung der Konstante im vorliegenden Falle unpassend sein muss. Durch Berechnung aus kalorimetrischen Bestimmungen erhalten Lewis und Randall einen Wert von ungefähr 13 kal.

Zusammenfassung. 1. Eine Methode zur geeigneten Bezeichnung der Schwefelarten wird vorgeschlagen.

2. Die „idealen" und natürlichen Gefrierpunkte des flüssigen Schwefels bei der Abscheidung von perlmutterartigem (S_{III}), bzw. rhombischem (S_I) Schwefel werden durch eine Gefriermethode bestimmt (Resultate in der Tabelle). Das Bedürfnis nach der Ersetzung der irrigen Werte, welche in den Handbüchern wiederkehren, durch die korrekten, wird hervorgehoben.

3. Einige Kritiken der frühern Resultate der Verfasser werden besprochen.

Universität Chicago, den 29. Mai 1911.

Studien über die Photohaloide. III.

Die Absorption von Farbstoffen, Eiweisskörpern und andern organischen Verbindungen in kristallisiertem Silberchlorid.

Von

W. Reinders.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 11.)

1. Die Absorption von Farbstoffen.

In der ersten Mitteilung[1]) wurde schon angegeben, dass ausser kolloidem Silber und Gold auch organische Farbstoffe von dem Silberchlorid absorbiert werden, wenn dieses aus ammoniakalischer Lösung kristallisiert.

In der Photographie wird diese Absorption der Farbstoffe benutzt zu der Herstellung orthochromatischer Platten, weil das Silberhaloid durch diese Absorption eine erhöhte Empfindlichkeit für Rot, Gelb und Grün erhalten kann.

Eder[2]) bemerkt darüber, dass die erste Forderung, welche bei der Sensibilisierung an die Farbstoffe zu stellen ist, diese ist, dass sie das Silberkorn färben. Bei der Unbestimmtheit des Begriffs „Korn", welches man sich gewöhnlich amorph denkt, muss aber dahingestellt bleiben, ob die Farbstoffe an der Oberfläche eines solchen Teilchens als Absorptionsschicht anwesend sind oder auch in das Innere dessen verbreitet. Die Versuche mit dem kristallisierten Silberchlorid zeigten, dass eine dilute Färbung auftritt, dass die Farbstoffe homogen in dem Kristall verteilt sind. Es ist dies in Übereinstimmung mit der zweiten Forderung Eders, dass ein Farbstoff, um zur photographischen Wirkung zu gelangen, das Bromsilbermolekül selbst färben soll.

Um das Vermögen des Chlorsilbers, Farbstoffe aufzunehmen, genauer zu untersuchen, wurde zu einer Lösung von $AgCl$ in 2-norm. NH_3 so viel einer Farbstofflösung zugesetzt, dass die gemischte Lösung etwa 10 mg Farbstoff pro Liter enthielt. Diese Lösung wurde in ein

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 213 (1911).

[2]) Lehrbuch der Photographie **3**, 152.

kleines Becherglas im Dunkelzimmer hingesetzt. Die nach vier oder fünf Stunden erhaltenen Kristalle wurden gewaschen, und die Färbung sowohl mit blossem Auge wie unter dem Mikroskop beobachtet. Es wurden so 38 verschiedene Farbstoffe untersucht. Das Resultat ist in der Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Nr.	Farbstoff	Färbung des Chlorsilbers	Klarheit der Kristalle	Habitus der Kristalle
1	Methylenblau	stark blau	klar	stark dendritisch
2	Benzoazurin	stark blauviolett	trübe	wie reines Chlorsilber
3	Toluylenorange	stark gelb	"	" " "
4	Orange II	nicht gefärbt	klar	" " "
5	Kongokorinth	rotviolett	trübe	teilweise 3strahlige Rosetten
6	Chrysophenin	stark gelb	"	zum Teil wie reines *AgCl*, zum Teil Zwillinge und Dendriten
7	Sulfitgelb	farblos	klar	wie reines Chlorsilber
8	Methanilgelb	"	"	" " "
9	Roccellin	rosabraun	"	" " "
10	Saponin	farblos	"	" " "
11	Kongorot	stark rot	"	zum Teil dendritisch
12	Benzopurpurin	schwach rosarot	trübe	wie reines Chlorsilber
13	Deltopurpurin	braunrot	"	" " "
14	Brillantkongo	rosa	"	" " "
15	Erythrosin *A*	stark rotviolett	klar	" " "
16	Uranin 0	farblos	"	" " "
17	Rhodanin extra	"	"	" " "
18	Violamin *B*	"	"	" " "
19	Cyanosin 0	"	"	" " "
20	Eosin	"	"	" " "
21	Phloxin 0	violett	"	" " "
22	Echtsäurerot	farblos	"	" " "
33	Rose Bengale	stark rotviolett	"	" " "
24	Orseillebraun	rosa	trübe	" " "
25	Säureviolett	blau	klar	" " "
26	Azosäureviolett	farblos	"	" " "
27	Chromviolett	schwach grün	trübe	" " "
28	Echtgelb	farblos	klar	" " "
29	Ponceaurot	"	"	" " "
30	Azoeosin	"	"	" " "
31	Bismarckbraun	"	"	" " "
32	Marineblau	schwach violett	trübe	Zwillinge und Rosetten
33	Indulin	blau	klar	wie reines Chlorsilber
34	Chinolingelb	schwach gelb	"	" " "
35	Kitongrün	schwach blaugrün	"	" " "
36	Kitonechtviolett	" violett	"	" " "
37	Naphtolgelb	farblos	"	" " "
38	Diamantgrün	schwach violett	trübe	zu grössern Körnern verwachsen

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, können 22 von den 38 untersuchten Farbstoffen das Chlorsilber in einer Lösung, welche nur 10 mg des Farbsto ffs pro Liter enthält, sichtbar färben. Bei den andern Farb-

stoffen war eine direkte Färbung nicht sichtbar. Doch hat auch bei den meisten ihrer noch eine Absorption stattgefunden, wie aus der erhöhten Lichtempfindlichkeit im Vergleich mit reinen *AgCl*-Kristallen hervorgeht.

Fast alle Farbstoffe werden also in grösserm oder geringerm Masse von Chlorsilber absorbiert. Die Kristallform wird dadurch meistens nicht geändert, wenigstens nicht bei der angewandten Konzentration; bei einigen, wie Erythrosin und Rose Bengale, erhält man sogar prachtvoll und sehr dunkel gefärbte Kristalle, welche vollkommen klar und regelmässig gebildet sind. Durch andere aber, wie z. B. Chrysophenin, wird die Kristallform weniger scharf, und werden die Kristalle trübe. Bei einigen endlich, wie Methylenblau, Kongokorinth usw. tritt aber starke Dendritenbildung auf. Statt der scharfen drei-, vier- oder sechsseitigen Begrenzungen, welche die reinen Chlorsilberkristalle charakterisieren (Fig. 1a und 1b), entstehen unregelmässig gebildete, oft moosartig verwachsene Äste und Zweige, bei denen nur an den Enden die scharfe Kristallkante wahrzunehmen ist. (Fig. 2 zeigt die Kristalle mit Kongokorinth, Fig. 3 die mit Methylenblau.) Meistens sind diese Kristalle noch sehr klar. Sie löschen zwischen gekreuzten Nikols vollkommen aus, gehören also dem regulären System an. Die Chlorsilberkristalle werden also durch die Absorption des Farbstoffs gezwungen, in einzelnen bevorzugten Richtungen zu wachsen, während das Wachstum in andern Richtungen starkt unterdrückt ist.

Wahrscheinlich werden auch andere Farbstoffe, in höhern Konzentrationen zugesetzt, eine ähnliche Änderung des Habitus hervorrufen. Bei Chrysophenin z. B. sind die Kristalle aus einer verdünntern Lösung (2 mg pro Liter) nicht dendritisch und den reinen *AgCl*-Kristallen ganz ähnlich. Erst bei grösserer Konzentration tritt die Dendritenbildung auf. Auch Kongorot zeigt dieses Verhalten.

Eine derartige dilute Färbung, wie hier bei Chlorsilber beobachtet, kommt auch vor bei vielen Mineralien, wie Rauchquarz, Saphir, Rubin, Zinkblende usw., welche in reinem Zustande farblos, von kleinen Beimischungen gefärbt sind. Sehr oft sind die Beimischungen organischer Natur, wie H. Fischer[1]), Wyrouboff[2]) u. a. nachgewiesen haben.

Künstlich sind solche Färbungen von Kristallen mittels organischer Farbstoffen zuerst gemacht von Sénarmont[3]), der durch Auskristalli-

[1]) Kritische mikrosk.-mineral. Studien 1869 und 2. Fortsetzung 1873.

[2]) Bull. de la Soc. des naturalistes de Moscou **39**, 120 (1866), **40**, 228 (1867).

[3]) Compt. rend. **38**, 101; Ann. Chim. Phys. [3] **41**, 319 (1854).

sieren von $Sr(NO_3)_2$ 4aq. aus wässerigen Lösungen von Campecheholz-

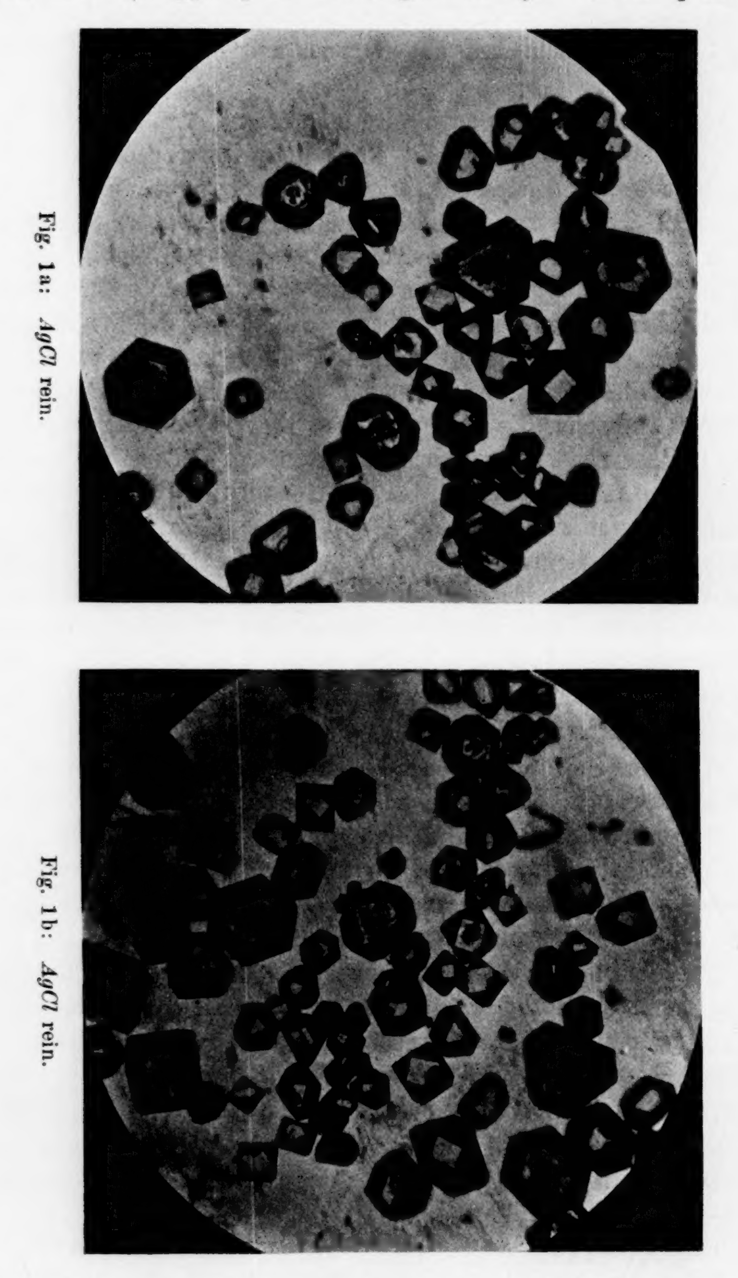


Fig. 1a: *AgCl* rein.

Fig. 1b: *AgCl* rein.

extrakt, Indigo, Orseille, Lackmus usw. stark gefärbte Kristalle mit deut-

lichem Pleochroismus erhielt. Rosenbusch[1]) und Becquerel[2]) haben

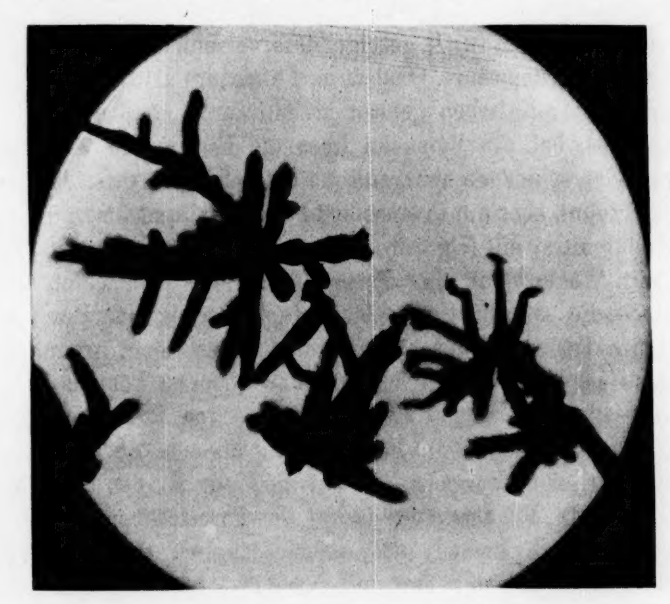


Fig. 3: *AgCl* + Methylenblau.

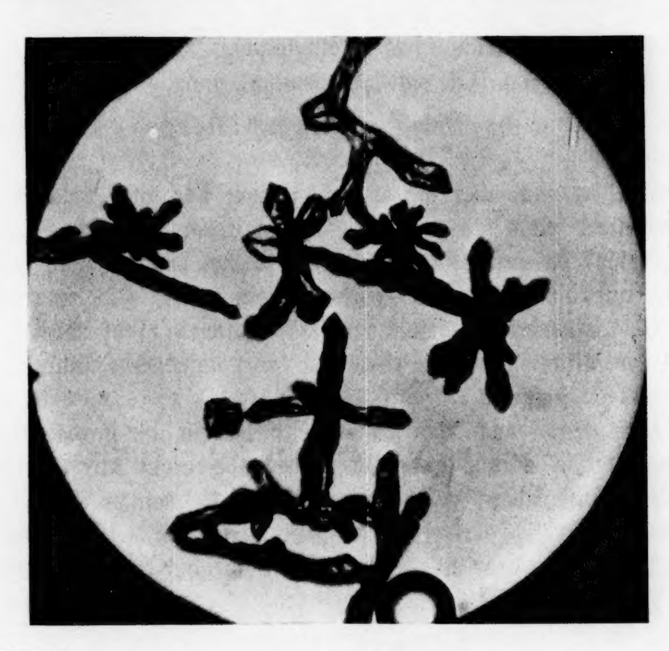


Fig. 2: *AgCl* + Kongokorinth.

[1]) Mikroskopische Physiographie der Mineralien, 3. Aufl. 1892, 210.
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **14**, 249 (1888).

dasselbe Salz aus den wässerigen Lösungen mehrerer Anilinfarben gefärbt erhalten.

Später hat Lehmann[1]) gezeigt, dass verschiedene organische Substanzen, wie Bernsteinsäure, Oxalsäure, Phtalsäure usw. aus alkoholischen Lösungen von Anilinfarben gefärbt kristallisieren können.

Retgers[2]) hat die Versuche über die Färbung in wässeriger Lösung auf 33 verschiedene anorganische Salze und 26 verschiedene Farbstoffe ausgedehnt, aber nur in einzelnen Fällen (Kaliumsulfat mit Bismarckbraun, Kaliumnitrat mit Nigrosin, Ammoniumnitrat mit Indulin, Baryumchlorid mit Wasserblau) eine Farbstoffaufnahme beobachtet. Indessen deutet doch die sehr häufig beobachtete Änderung des Habitus durch Zusatz eines Farbstoffs auf eine Aufnahme desselben, wenn auch die Färbung zu schwach ist, um beobachtet werden zu können.

Quantitative Messungen sind neuerdings von R. Marc[3]) mitgeteilt worden. Marc betrachtet die Färbung aber als eine Adsorptionserscheinung, also als einen Vorgang, welcher sich nur an der Oberfläche der Kristalle abspielt. Er bestimmt darum die Farbstoffmenge, welche von fertig gebildeten Kristallen, aus einer bezüglich dieser Kristalle gesättigten Lösung, die mit Farbstoff beschickt ist, aufgenommen wird, und findet bei Kristallen von Harnsäure, Baryumcarbonat, Strontiumcarbonat und Baryumsulfat mit Methylenblau, Bismarckbraun, Methylviolett und Ponceau RR eine Adsorption, welche sich nach der bekannten Adsorptionsgleichung von Freundlich, $\frac{x}{m} = ac^{1/n}$ berechnen liess.

Betrachtet man aber die sehr homogene Färbung, welche die Kristalle erhalten, wenn sie aus einer Farbstofflösung kristallisieren, auch bei langsamer Kristallisation, so ist schwerlich anzunehmen, dass diese Färbung nur eine Oberflächenwirkung sein sollte. Die oben beschriebenen Chlorsilberkristalle sind an den Rändern nicht stärker gefärbt wie in der Mitte. Auch die natürlich vorkommenden Mineralien sind ganz homogen gefärbt.

Weiter deutet auch das „waschecht" Haften der Farbstoffe an unlöslichen Stoffen darauf hin, dass diese sich nicht nur an der Oberfläche angehäuft haben. W. Suida[4]) hat z. B. bei seinen Versuchen über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten gefunden, dass einem Kaolin, der durch viertelstündiges Stehen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 543 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 610 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911).

[4]) Sitzungsber. d. K. K. Akad. v. Wiss. zu Wien **113**, IIb, 725 (1905).

mit kalter Fuchsinlösung und nachheriges Abwaschen mit kaltem Wasser gefärbt war, durch Extraktion mit 95 %igem Alkohol im Soxhletapparat während zehn Tagen noch nicht 20 % des aufgenommenen Farbstoffs entzogen werden konnte.

Auch der häufig vorkommende Pleochroismus, den Retgers beobachtete an Kristallen, welche aus Farbstofflösungen kristallisiert waren, und F. Cornu[1]) an Silikaten, welche durch Eintauchen in Farbstofflösungen angefärbt waren, beweist, dass der Farbstoff sich in dem Kristall verteilt hat.

Bei der Anfärbung von Kristallen in Farbstofflösungen strebt also der Farbstoff, in das Innere des Kristalls einzudringen. Die sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit stellt aber alsbald eine Grenze an das Vordringen, und es entsteht so nur eine sehr dünne Schicht an der Oberfläche, welche Farbstoff enthält. Die Dicke dieser Schicht wird abhängen von der Diffusionsfähigkeit des Farbstoffs, von der Beschaffenheit des Kristalls und weiter von der Zeit der Einwirkung und der Löslichkeit der Kristalle. Bei einem löslichen Körper kann durch kleine Temperaturschwankungen die Löslichkeit zu- oder abnehmen und damit auch die Grösse der Kristalle zu- oder abnehmen. Diese Änderungen an der Oberfläche können das Eindringen des Farbstoffs in den Kristall fördern und die aufgenommene Menge Farbstoff vergrössern.

Das Adsorptionsgleichgewicht ist also kein definitives Gleichgewicht. Die schnelle Aufnahme der ersten Quantitäten Farbstoff wird gefolgt von einer sehr langsamen zufolge der Diffusion in das Innere der Kristalle.

Davis[2]) hat diese zwei Stufen bei der Aufnahme eines gelösten Stoffs durch einen festen Körper bei der Absorption von Jod durch Kohle nachgewiesen.

Das definitive Gleichgewicht ist also eine homogene Verteilung des Farbstoffs durch den ganzen Kristall hindurch. Diese wird erreicht, wenn man die Kristalle aus einer Farbstofflösung entstehen lässt.

2. Quantitative Messungen.

Gleiche Volumina einer fast gesättigten Lösung von Chlorsilber in konzentriertem Ammoniak wurden mit Wasser und wechselnden Mengen einer Farbstofflösung verdünnt, bis die Lösung bezüglich Ammoniak 2-norm. war. Je 20 ccm dieser Lösungen wurden in ein weites Reagensrohr gebracht und mit einem eng ausgezogenen Glasrohr Luft durch die

[1]) Tschermaks Mineral. und Petrogr. Mitteilungen 1906, 453.

[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907).

Lösung geblasen. Das Ammoniak verdampft, und Chlorsilber kristallisiert in kleinen, gut gebildeten Kristallen aus. Damit die Lösung sich nur wenig ändern sollte, wurde nur so lange Luft durchgeblasen, bis sich 20 bis 40 mg Chlorsilber — etwa ein Zwanzigstel der Totalmenge aufgelösten Chlorsilbers — ausgeschieden hatte. Die Kristalle wurden dann von der Lösung getrennt, durch Tupfen mit Filtrierpapier so gut wie möglich von der anhängenden Lösung befreit und schnell auf dem Wasserbade getrocknet. Indem die Konzentration des Farbstoffs in den Kristallen sehr viele Male grösser ist wie in den Lösungen, kann die kleine Farbstoffmenge, welche aus der restierenden Lösung auf den Kristallen zurückbleibt, bei der Bestimmung der Farbstoffkonzentration in den letztern vernachlässigt werden.

Ein Teil der Kristalle wurde nun gewogen, in 2-norm. NH_3-Lösung gelöst und der aufgenommene Farbstoff kolorimetrisch bestimmt. Diese Bestimmungen geschahen mit einem nur sehr einfachen Apparat, so dass leicht Fehler von 5 % gemacht werden konnten.

Auch in der überbleibenden Lösung wurde die Farbstoffkonzentration mit dem Kolorimeter bestimmt. Beim Vergleich mit der Farbstoffkonzentration in den Kristallen wurde das Mittel der Anfangs- und der Endkonzentration des Farbstoffs in der Lösung genommen.

Die Versuche geschahen bei 15 bis 18° und stark gedämpftem Tageslicht.

Als erster Farbstoff wurde Erythrosin gewählt, das sehr stark und ohne Formveränderung der Kristalle von Chlorsilber aufgenommen wird.

Die Resultate der Versuche sind zusammengefasst in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr.	g Farbstoff in 100 g Lösung C_L Anfang	Ende	Mittel	g Farbstoff in 100 g Kristalle C_K	$\frac{C_K}{C_L}$
3	0·0005	0·0004	0·00045	0·0080	18
3a	0·0005	0·0005	0·0005	0·0100	20
2	0·0009	0·0008	0·00085	0·0260	31
1	0·0017	0·0014	0·00155	0·0770	51
16b	0·0019	0·0018	0·00185	0·0510	28
15a	0·0020	0·0019	0·00195	0·0660	34
4	0·0023	0·0017	0·0020	0·091	46
16c	0·0038	0·0022	0·0030	0·165	53
5	0·0042	0·0038	0·0040	0·310	77
11a	0·0048	0·0034	0·0041	0·320	78
11b	0·0048	0·0038	0·0043	0·330	77
11c	0·0048	0·0036	0·0042	0·310	74
10	0·0060	0·0032	0·0046	0·440	96

Nr.	g Farbstoff in 100 g Lösung C_L Anfang	Ende	Mittel	g Farbstoff in 100 g Kristalle C_K	$\frac{C_K}{C_L}$
16d	0·0070	0·0048	0·0059	0·660	112
6	0·0090	0·0040	0·0065	0·770	120
9	0·0114	0·0090	0·0102	0·95	93
8	0·0240	0·0150	0·0195	2·80	143
7	0·0456	0·0360	0·0410	8·60	210

Die verschiedenen Werte von C_L und C_K sind in Fig. 4 (Kurve I) eingetragen.

Obwohl die Zahlen bei den verschiedenen Versuchen noch etwas schwanken, geht aus ihnen deutlich hervor, dass der Farbstoff sehr stark von den Chlorsilberkristallen aufgenommen wird, und dass das Verhältnis $C_K : C_L$ stark ansteigt mit Erhöhung der Farbstoffkonzentration.

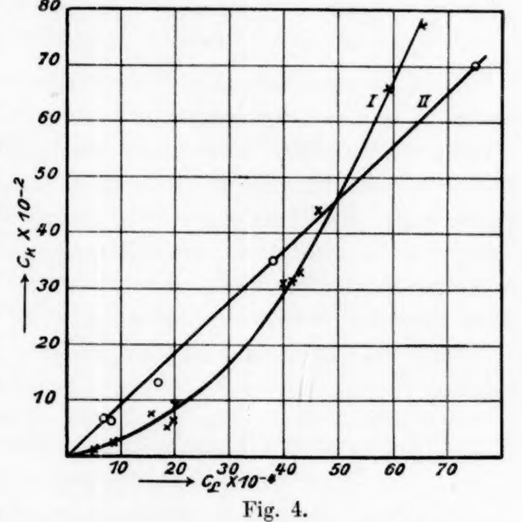


Fig. 4.

Bei hohen Farbstoffkonzentrationen werden die Resultate ungenau. Die letzten vier Versuche fallen ausserhalb der Kurve I. Die Kristalle sind hier auch bedeutend kleiner wie bei den ersten Versuchen.

Die Kurve I ist eine logarithmische Kurve, die ziemlich gut der empirischen Gleichung $C_K = 3{\cdot}55\, C_L^{1{\cdot}68}$ entspricht. Sie unterscheidet sich von der Adsorptionsgleichung dadurch, dass der Exponent von C_L grösser als 1 ist, während er bei dieser meistens ungefähr 0·5 beträgt.

Die Zahlen sind unabhängig von der Kristallisationsgeschwindigkeit, wenn nur für gute Bewegung der Flüssigkeit Sorge getragen wird. Bei den Versuchen 11a, 11b und 11c wurde nämlich die Geschwindigkeit des Luftstroms und somit auch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Ammoniaks und die Kristallisationsgeschwindigkeit des Chlorsilbers variiert im Verhältnis 1 : 2 : 4. Die Konzentrationen des Farbstoffs in den erhaltenen Kristallen sind innerhalb der Versuchsfehler einander gleich.

Wenn aber die Bewegung der Kristalle in der Lösung zu gering ist, wenn z. B. der Luftstrom nicht durch die Lösung, sondern über die

Lösung geblasen wird, kann sich kein Gleichgewicht zwischen den Kristallen und der Lösung einstellen, und erhält man Kristalle mit zu niedrigem Farbstoffgehalt.

Auch mit Rose Bengale wurden einige Versuche angestellt; die Resultate sind in Tabelle 3 vereinigt (Fig. 4, Kurve II).

Tabelle 3.

Nr.	g Farbstoff in 100 g Lösung C_L Anfang	Ende	Mittel	g Farbstoff in 100 g Kristalle C_K	$\frac{C_K}{C_L}$
1	0·0009	0·0005	0·0007	0·067	95
1a	0·0009	0·0006	0·00075	0·066	86
2	0·0024	0·0010	0·0017	0·132	78
3	0·0046	0·0030	0·0038	0·350	92
4	0·0082	0·0068	0·0075	0·700	93

Hier ist innerhalb der Versuchsfehler das Verhältnis $C_K : C_L$ unabhängig von der Konzentration.

Bei dem letzten Versuch und in Lösungen mit höherm Farbstoffgehalt war die Kristallform sehr geändert. Neben den massiven Oktaedern waren zahlreiche perlmutterglänzende dünne Plättchen auskristallisiert, welche sich unter dem Mikroskop rot, grün oder blauviolett ergaben. Sie waren nicht doppelbrechend, wahrscheinlich also doch noch Oktaeder, aber stark deformiert.

Genaue Versuche, auch mit andern Farbstoffen, werden später folgen.

3. Die Absorption von Gelatine, Eiweisskörpern und andern organischen Verbindungen.

Gelatine. Nicht nur Farbstoffe, sondern auch zahlreiche andere Verbindungen können vom kristallisierten Chlorsilber aufgenommen werden.

Es zeigte sich nämlich, dass Chlorsilber viel lichtempfindlicher ist, als es aus einer Lösung, die etwas Gelatine, Gummi arabicum, Caseïn usw. enthielt, kristallisiert war, als wenn das Lösungsmittel eine rein wässerige Lösung von Ammoniak gewesen war.

Und indem bei der letztern Art Kristalle die Lichtwirkung nur an der Oberfläche der Kristalle eine Blaufärbung hervorruft, während das Innere des Kristalls auch nach längerer Belichtung kaum merkbar gefärbt wird, wird ein Kristall, der sich in gelatinehaltiger Lösung gebildet hat, auch im Innern dunkelblau.

Durch die Anwesenheit von Gelatine und dergl. in der Lösung wird also die Lichtempfindlichkeit im Innern des Kristalls stark erhöht.

Wahrscheinlich wird dabei die Gelatine, gleich wie ein Farbstoff, homogen gelöst. Diese Gelatine kann Chlor binden und wirkt deshalb im Innern des Kristalls als chemischer Sensibilisator für die photochemische Zerlegung des Chlorsilbers.

Zuerst wurde aber noch eine andere Deutung der höhern Lichtempfindlichkeit erwogen, weil sie möglicherweise eine Erklärung von der Reifung der Bromsilbergelatineemulsionen geben könnte. Es ist die, dass das empfindliche Chlorsilber keine Gelatine, sondern Silberkeime enthält, welche durch die reduzierende Wirkung der Gelatine in der wässerigen Lösung gebildet sein könnten.

Eine kolloide Silberlösung erhält doch bei ihrer Entstehung aus einer Silbersalzlösung bei fortgesetzter Reduktion nacheinander die Farben Gelb, Braungelb, Rot und Blau, an denen wahrscheinlich eine farblose Lösung von kolloidem Silber vorangeht. Zsigmondy[1]) hat bei Gold die Existenz solcher farbloser kolloider Lösungen in Glas und Wasser nachgewiesen. Die Goldteilchen waren hierin so klein, dass sie auch mit dem Ultramikroskop nicht mehr sichtbar gemacht werden konnten.

Wenn nun die Gelatine reduzierend auf die Silberchloridlösung eingewirkt und eine solche farblose kolloide Lösung von amikroskopischen Silberteilchen erzeugt hätte, so würden auch die aus solcher Lösung gebildeten Chlorsilberkristalle farblos sein und dennoch kolloide Silberteilchen enthalten. Diese könnten als Silberkeime die photochemische Ausscheidung des Silbers erleichtern und so die Lichtempfindlichkeit des sie enthaltenden Chlorsilbers erhöhen.

Da die Reduktionsgeschwindigkeit des Chlorsilbers mit Gelatine gering ist, war die Richtigkeit dieser Supposition so zu prüfen, dass das Chlorsilber das eine Mal kristallisierte aus einer Lösung, in der die Gelatine nur kurze Zeit auf das Silbersalz hat einwirken können, das andere Mal aus einer Lösung, in der dafür längere Zeit gegeben war.

Es wurde eine Lösung von Chlorsilber in 2-norm. NH_3 und 0·01°/₀ Gelatine benutzt. Ein Teil der Lösung wurde sofort nach dem Zusatz von Gelatine durch schnelles Durchblasen von Luft zur Kristallisation gebracht. Ein zweiter Teil kristallisierte bei langsamer Verdampfung des Ammoniaks in einer offenen Kristallisierschale erst nach 5 Stunden, und ein dritter Teil wurde zuerst während 3 Stunden in einem geschlossenen Glasrohr hingesetzt und dann durch Luftdurchblasen schnell auskristallisiert.

[1]) „Zur Erkenntnis der Kolloide" 1905; Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 65 (1906).

Alle drei Lösungen gaben farblose Kristalle, welche keine Differenz in Lichtempfindlichkeit aufwiesen.

Die erhöhte Lichtempfindlichkeit durch Gelatine kann also nicht einer vorangehenden Reduktion des Chlorsilbers zugeschrieben werden, und es bleibt nur die Annahme einer homogenen Verteilung von gelöster Gelatine in den Kristallen übrig.

Dieser Schluss wurde durch eine direkte Bestimmung der absorbierten Gelatine bestätigt.

Chlorsilberkristalle, aus $AgCl$-NH_3-Lösung mit 2 % Gelatine durch schnelles Verdampfen des Ammoniaks gewonnen, wurden durch mehrmaliges Waschen mit warmem Wasser von der anhängenden Lösung befreit und auf 100° getrocknet. Beim vorsichtigen Schmelzen trat der eigentümliche Geruch der Zersetzungsprodukte der Gelatine auf und wurde ein Gewichtsverlust von 0·1 % konstatiert. Die Kristalle enthalten also ungefähr 0·1 % Gelatine. Bei den verdünnten Gelatinelösungen wird dieser Gehalt gewiss viel niedriger sein.

Auch frühere Untersuchungen über das Bromsilberkorn in Bromsilberemulsionen deuten auf eine Aufnahme von Gelatine in das Halogensilber hin[1]). Wahrscheinlich ist der Gelatinegehalt in diesen Emulsionskörnern viel höher als bei dem kristallisierten Chlorsilber, weil die Bedingungen für die Aufnahme von Gelatine bei ihrer Bildung in den Emulsionen viel günstiger sind. Eder[2]) hat in Bromsilberkörnern, welche durch Zentrifugieren aus einer Gelatineemulsion isoliert waren und durch mehrmaliges Waschen mit heissem Wasser von allen löslichen Stoffen befreit, 0·5 % Gelatine gefunden.

Einfluss der Konzentration der Gelatine auf die Lichtempfindlichkeit der Chlorsilberkristalle. Lösungen von Chlorsilber in 2-norm. NH_3 wurden mit verschiedenen Mengen Gelatine beschickt und im Dunkeln zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden nebeneinander in Tropfen Wasser auf ein Objektivglas gebracht und der Einwirkung des diffusen Tageslichts ausgesetzt. Die Änderung der Farben wurde sowohl unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht wie mit blossem Auge bei auffallendem Licht beobachtet. Auf letztere Weise sind kleine Unterschiede in der Farbintensität viel schneller und genauer zu konstatieren wie bei der starken Beleuchtung im Mikroskop.

Die Anlauffarbe war bei allen Kristallen aus gelatinereichen Lösungen rosa, bei Kristallen aus gelatinearmen Lösungen violett oder

---

[1]) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, 68.

[2]) Sitzungsber. d. K. K. Akad. v. Wissensch. zu Wien 90, II, 1097 (1884).

blauviolett. Im letztern Fall entgeht vielleicht die rote Anfangsfarbe der Beobachtung, weil sie viel weniger intensiv ist, und indem die Färbung von aussen nach dem Innern fortschreitet, bald verdeckt wird von den mehr blauen Farben der äussern Schicht. Die Endfarbe war aber bei allen indigoblau von einer Intensität, die mit der Dauer der Belichtung zunahm. Indem alle Kristalle gleich stark und gleich lange belichtet wurden, konnte auf jedem Moment durch Vergleichen der Farbintensität der verschiedenen Kristalle ihre relative Lichtempfindlichkeit festgestellt werden.

Die Konzentration der Gelatine in der Lösung wurde variiert von 0·00001 bis 1·0%.

Mit zunehmender Konzentration der Gelatine stieg auch die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers. Da es bis jetzt nicht gelang, diese Farbintensität in einem Zahlenwert auszudrücken, sei hier nur der niedrigste Wert der Konzentration angegeben, bei dem, im Vergleich mit den Kristallen aus gelatinefreien Lösungen, eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zu konstatieren war.

Dieser Wert war 0·00001% oder 1 auf 10000000. Der Einfluss von Gelatine auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers lässt sich also noch nachweisen in einer Lösung, welche nur 1 mg Gelatine in 10 Liter Lösung enthält.

Formaldehyd. In der ersten Mitteilung wurde schon erwähnt, dass das aus formaldehydhaltiger Lösung kristallisierte Chlorsilber je nach der Konzentration des Formaldehyds, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur verschiedene Farben haben kann. Diese verschiedenen Einflüsse wurden nun näher untersucht.

Einfluss der Dauer der Einwirkung bei höherer Temperatur. Je 10 ccm einer Lösung von $AgCl$ in 3-norm. NH_3 wurden mit zwei Tropfen Formalin (30%iger Formaldehyd) versetzt und während einiger Zeit auf 60° erhitzt, dann sofort gekühlt und zur Kristallisation gebracht. Die Farbe der erhaltenen Lösungen und der nach 2 Stunden gebildeten Kristalle ist in folgender Tabelle angegeben.

Dauer der Erhitzung	Farbe der Lösung	Farbe der Kristalle
0 Minuten	farblos	farblos
1 „	schwach gelb	schwach rosa
2 „	gelb	rosagelb
4 „	braungelb	rosarot
10 „	gelbbraun	rosarot

Die Farbintensität sowohl der Lösung wie der Kristalle steigt regelmässig mit der weitern Bildung des kolloiden Silbers zufolge der längern Einwirkungszeit des Formaldehyds.

Einfluss der Konzentration des Formaldehyds. Je 10 ccm *AgCl*- und 3-norm. NH_3-Lösung wurden versetzt:

a mit 0 Tropfen Formalin
b „ 1 „ „
c „ 3 „ „
d „ 9 „ „

Die Lösungen wurden in teilweise bedeckten Kristallisierschälchen im Dunkeln langsam zur Kristallisation gebracht. Den folgenden Tag hatten sich Kristalle gebildet mit nachstehender Farbe:

a	farblos
b	schwach rosa
c	orangerosa
d	gelb

Alle Kristalle zeigten den Habitus der reinen *AgCl*-Kristalle. Ihre Lichtempfindlichkeit, welche auf ähnliche Weise wie bei den Gelatineversuchen geprüft wurde, stieg stark mit der Formaldehydkonzentration. Die Kristalle *d* waren also am lichtempfindlichsten und nach einiger Zeit tiefblau. Sehr schön war an diesen Kristallen die Änderung der Farbe über Rot und Violett nach Blau zu verfolgen.

Überraschend war die Tatsache, dass die Kristalle *d* rahmgelb gefärbt waren, also viel weniger stark wie die Kristalle *c*, obwohl doch die Lösung *d* viel dunkler war wie die Lösung *c*. Eine Erklärung dieses Benehmens kann später bei der Diskussion des Versuchs mit einer gemischten Lösung von Gelatine und kolloidem Silber gegeben werden (siehe S. 696).

Einfluss der Dauer der Einwirkung bei niedern Temperaturen. Obenerwähnter Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Lösungen in offenen Schälchen hingesetzt wurden, aus denen das Ammoniak schneller verdampft, so dass schon nach 2 Stunden Kristalle erhalten wurden. Ihre Farbe war:

a	farblos
b	farblos
c	schwach gelb
d	gelb

Die Kristalle waren gleich wie die Lösungen viel weniger intensiv gefärbt wie bei dem ersten Versuch. Bei *a* und *b* waren die Lösungen farblos, bei *c* schwach gelb, bei *d* etwas dunkler gefärbt.

Obwohl also die Kristalle *b* und *c* wenig oder gar kein kolloides Silber enthielten, waren sie doch wider Erwarten viel lichtempfindlicher

wie die reinen *AgCl*-Kristalle *a*. Die Kristalle *d* waren wieder am lichtempfindlichsten.

Jetzt wurde darum dem Formaldehyd eine noch kürzere Einwirkungszeit gegeben und gleich nach dem Zusatz desselben Luft durch die Lösung geblasen, wodurch das Ammoniak in wenigen Minuten verdampft war. Es hatte jetzt keine sichtbare Reduktion stattgefunden, sowohl die Lösung wie die Kristalle waren farblos. Doch zeigten die verschiedenen Kristalle *a*, *b*, *c* und *d* denselben Unterschied in Lichtempfindlichkeit wie bei den vorigen Versuchen.

Frisch destillierter Formaldehyd ergab den gleichen Erfolg.

Das Chlorsilber muss also aus der Lösung eine Substanz absorbiert haben, welche ihre Lichtempfindlichkeit erhöht. Es könnte dies Formaldehyd sein oder ein Reaktionsprodukt, das bei der Einwirkung von NH_3 oder *AgCl* in der Lösung entsteht.

Zur Entscheidung wurde die Einwirkungszeit in oben genannten Lösungen noch weiter verkürzt und sofort nach Zusatz des Formaldehyds eine gemessene Quantität Salzsäure zugegeben, welche nicht genügte, um der Lösung die alkalische Reaktion zu entnehmen, doch aber fast alles Ammoniak neutralisierte, so dass das Chlorsilber ausgefällt wurde. Die enthaltenen weissen Niederschläge wurden durch Dekantieren ausgewaschen und feucht belichtet. Sie zeigen keinen Unterschied in Lichtempfindlichkeit.

Der Versuch wurde jetzt so wiederholt, dass die Salzsäure drei Minuten nach dem Formaldehyd zugesetzt wurde. Die Lösung *d* war nun durch die eingetretene Reduktion etwas gefärbt und gab einen rosagelben Niederschlag; die andern Niederschläge waren weiss. Jetzt trat bei der Belichtung ein deutlicher Unterschied in der Empfindlichkeit der Niederschläge hervor, und die Reihenfolge war wieder wie früher *a*, *b*, *c*, *d*.

Der Formaldehyd erhöht also nur dann die Lichtempfindlichkeit, wenn er während einiger Zeit auf die Stoffe in der Lösung hat einwirken können.

Dieser Schluss wird bestätigt durch einen Versuch, in dem bei gleich grossen Volumina einer Lösung der Zusammensetzung *c*, bei 1 sofort nach Zusatz des Formaldehyds, bei 2 nach vier Minuten und 3 nach zehn Minuten eine berechnete Menge Salzsäure zugegeben wurde, welche das Chlorsilber fast ganz ausfällte. Alle drei Niederschläge waren farblos, die Lichtempfindlichkeit stieg aber in der Reihenfolge 1, 2, 3, während 1 nicht lichtempfindlicher war wie der Niederschlag aus aldehydfreier Lösung.

Der Formaldehyd selbst wird also nicht aufgenommen, sondern ein Reaktionsprodukt, das sich allmählich in der Lösung bildet.

Es zeigte sich, dass es ein Reaktionsprodukt aus Formaldehyd und Ammoniak war. Es wurden nämlich vier Mischungen aus je 10 ccm 4-norm. NH_3 und zwei Tropfen Formaldehyd gemacht und

a	0·2	Minuten
b	1	„
c	4	„
d	10	„

nach ihrer Herstellung 3 ccm $AgCl$-NH_3-Lösung zugesetzt und sofort darauf das $AgCl$ mit HCl gefällt. Die Niederschläge zeigten jetzt deutlich die Reihenfolge der Lichtempfindlichkeit *a*, *b*, *c*, *d*.

Nun ist bekannt, dass sich aus Formaldehyd und Ammoniak sehr leicht das Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, bildet. Diese Verbindung könnte die Ursache der höhern Lichtempfindlichkeit sein.

Zu je 5 ccm einer $AgCl$-3-norm. NH_3-Lösung wurden darum $a:0$, $b:1$, $c:4$ und $d:10$ Tropfen einer 25%igen Hexamethylenaminlösung gesetzt.

Bei *a* und *b* bildeten sich bei langsamer Kristallisation im Dunkeln farblose Kristalle, welche keine Differenz in Lichtempfindlichkeit zeigten. Aus *c* und *d* kristallisierten farblose, doppeltbrechende Kristalle (sechsseitige Prismen mit Pyramide), die nicht lichtempfindlich sind. Beim Erhitzen wurden sie zerlegt; Trimethylamin entweicht, und ein braunes, $AgCl$-haltiges Pulver bleibt zurück. Es sind das dieselben Kristalle, welche früher schon bei Zusatz von vielem Formaldehyd zu der $AgCl$-NH_3-Lösung und langsamer Kristallisation erhalten waren[1]); wahrscheinlich einer Verbindung von $AgCl$ und $C_6H_{12}N_4$.

Hexamethylentetramin hat deshalb keinen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers. Welche Substanz sich aber aus Formaldehyd und Ammoniak bildet, die die erhöhte Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers zur Folge hat, wurde nicht näher untersucht.

Auf ähnliche Weise wie bei Gelatine wurde weiter noch bei andern kolloiden und organischen Stoffen der Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit bestimmt.

Gummi arabicum. Farblose Kristalle. Starke Erhöhung der Lichtempfindlichkeit. Niedrigste Konzentration, bei der noch ein Einfluss zu spüren war: 0·001 bis 0·01%.

---

[1]) Erste Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 213 (1911).

Casein. Erhöhte Lichtempfindlichkeit. Untere Grenze eines nachweisbaren Einflusses zwischen 0·00001 und 0·0001%.

Albumin (Albumen ovarum siccum)[1]). Wie oben. Untere Grenze 0·00001 bis 0·0001%.

Saccharose. Farblose Kristalle. Keine erhöhte Lichtempfindlichkeit.

Glukose. Wirkt in grössern Konzentrationen schon bei Zimmertemperatur reduzierend, so dass eine gelbe Lösung entsteht, aus der sich rosa Kristalle abscheiden. Diese haben eine etwas grössere Lichtempfindlichkeit als die reinen, farblosen *AgCl*-Kristalle. Aus verdünntern Lösungen bilden sich farblose Kristalle, ohne erhöhte Lichtempfindlichkeit.

Dextrine. Farblose Kristalle. Aus Lösungen mit mehr als 0·01% sehr schwach erhöhte Lichtempfindlichkeit.

Agar. Farblose Kristalle. Keine erhöhte Lichtempfindlichkeit.

Tannin. Wirkt in grössern Konzentrationen reduzierend, so dass gefärbte Kristalle entstehen. Bei kleinern Konzentrationen farblose Kristalle ohne erhöhte Empfindlichkeit.

Es zeigt sich also, dass die Eiweisskörper stark sensibilisierend wirken. Die Kohlehydrate aber, von denen einige in grösserer Konzentration das Silbersalz reduzieren, wirken nicht sensibilisierend.

Für die Praxis der Bereitung hochempfindlicher photographischer Platten kann diese Tatsache von Wichtigkeit sein. Eine systematische Untersuchung über den Einfluss verschiedener Eiweisskörper, welche man bei der Bereitung der Halogensilberkörner zusetzen kann, und die richtige Wahl des Emulsionsmittels, in dem sich diese Körner bilden, kann vielleicht zu der Herstellung hochempfindlicher Platten sehr feinen Korns führen, wie sie für verschiedene wissenschaftliche Zwecke gebraucht werden.

Es sei noch bemerkt, dass Ammoniak, Formaldehyd, Gelatine und andere oben erwähnte Sensibilisatoren keine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit reiner *AgCl*-Kristalle hervorrufen, wenn sie dem Wasser zugesetzt werden, unter dem man diese Kristalle belichtet. Dieses Ergebnis ist freilich nicht befremdend, weil der grösste Teil der Farbe von dem Innern der Kristalle herrührt, das nicht mit der umgebenden Lösung in Berührung kommt.

---

1) Das Präparat löste sich nur zum Teil in Wasser. Die angegebene Grenze ist deshalb zu hoch.

4. Einfluss von Gelatine und andern Kolloiden auf die Absorption des kolloiden Silbers in *AgCl*.

Die Untersuchungen von van Bemmelen[1]), Masius[2]) u. a. haben gelehrt, dass der eine absorbierbare Stoff den andern aus einem Absorptionsmittel austreiben kann.

Es war deshalb erwünscht, zu untersuchen, welchen Einfluss die Anwesenheit von Gelatine und andern absorbierten Stoffen auf die Aufnahme von kolloidem Silber hat.

Zu diesem Zwecke wurden gleich grosse Volumina einer Lösung von $AgCl$ in 3-norm. NH_3 mit einer gleichen Menge Kollargollösung und wechselnder Quantitäten Gelatine versetzt. Die verschiedenen Lösungen enthielten alsdann pro 100 ccm:

a	0·15 g	Gelatine	+ 0·015 g	kolloides *Ag*
b	0·015 g	„	+ 0·015 g	„ „
c	0·0015 g	„	+ 0·015 g	„ „
d	0·00015 g	„	+ 0·015 g	„ „

Ein Teil der Lösungen kristallisierte langsam aus in halbbedeckten Kristallisierschälchen (I), durch einen andern Teil wurde ein schneller Stickstoffstrom geblasen, wodurch das Chlorsilber in sechs Minuten auskristallisiert war (II).

	Farbe der erhaltenen Kristalle[3])		Farbe der
	I langsam auskrist.	II schnell auskrist.	restierenden Lösung
a	schwach gelb	farblos	ungeändert gelbbraun
b	bronzefarbig	rosa	„ „
c	rosabronze	dunkelrot	„ „
d	rotbraun	fast schwarz	merklich schwächer gefärbt

Bei einem zweiten ähnlichen Versuch wurde die Konzentration des kolloiden Silbers verringert. 100 ccm Lösung enthielten jetzt:

a	0·15 g	Gelatine	+ 0·0015 g	kolloides *Ag*
b	0·015 g	„	+ 0·0015 g	„ „
c	0·0015 g	„	+ 0·0015 g	„ „
d	0·00015 g	„	+ 0·0015 g	„ „

Das Resultat war folgendes:

---

[1]) Die Absorption VI, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 321 (1900).

[2]) Siehe Freundlich, Kapillarchemie 1909, 163.

[3]) Die angegebene Farbe der Kristalle wurde bei I beobachtet bei durchfallendem Licht unter dem Mikroskop, bei II mit auffallendem Licht und mit blossem Auge. Im letztern Fall ist die Farbintensität immer viel grösser.

	Farbe der erhaltenen Kristalle		Farbe der
	I langsam auskrist.	II schnell auskrist.	restierenden Lösung
a	farblos	farblos	gelb, ungeändert
b	schwach gelb	schwach rosa	„ „
c	rosabronze	rosa	schwächer gelb
d	braunrot	rot	fast farblos

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die Anwesenheit von Gelatine die Aufnahme von kolloidem Silber in den $AgCl$-Kristallen sehr stark erschwert und zum Schluss ganz verhindern kann, sowohl bei schneller wie bei langsamer Kristallisation.

Die Chlorsilberkristalle absorbieren bei ihrer Bildung sowohl Gelatine wie kolloides Silber; das Verhältnis aber, in dem sie in den Kristallen enthalten sind, variiert mit dem Verhältnis ihrer Konzentrationen in der Lösung. Enthält die Lösung einen Überschuss Gelatine, so wird fast gar kein Silber aufgenommen, und entstehen farblose Kristalle. Enthält sie aber neben dem Silber nur wenig Gelatine, so wird viel Silber absorbiert, und entstehen dunkel gefärbte Kristalle, während die Farbe der Lösung stark zurückgeht.

Wahrscheinlich sinkt bei Erhöhung des Silbergehalts auch die Menge der absorbierten Gelatine. Die Änderung konnte aber nicht durch eine Verminderung der Lichtempfindlichkeit nachgewiesen werden. Kristalle, die aus Lösungen gleichen Gelatinegehalts, aber steigender Konzentration des kolloiden Silbers kristallisierten, zeigten keinen Unterschied in Lichtempfindlichkeit. Die Intensität der blauen Endfarbe war bei den anfänglich schon rot oder braun gefärbten Kristallen grösser als bei den Kristallen, welche anfänglich kein kolloides Silber enthielten. Der sensibilisierende Einfluss der Gelatine wird hier verdeckt durch den des kolloiden Silbers.

Andere aufnehmbare Stoffe haben einen ähnlichen Einfluss wie Gelatine. Untersucht wurden z. B. Agar und Albumin.

Bei langsamer Kristallisation ergaben $AgCl$-NH_3-Lösungen, welche pro 100 ccm untenstehende Mengen Agar (Albumin) und kolloides Silber enthielten, nachstehende Farbe der Kristalle:

0·1 g	Agar	+ 0·03 g koll. *Ag*	gelbe Kristalle
0·015 g	„	+ 0·03 g „ „	orange „
0·0015 g	„	+ 0·03 g „ „	gelbrosa „
0·00015 g	„	+ 0·03 g „ „	orangebraune Kristalle
0·15 g	Albumin	+ 0·03 g koll. *Ag*	orangegelbe Kristalle
0·015 g	„	+ 0·03 g „ „	„ „
0·0015 g	„	+ 0·03 g „ „	„ „
0·00015 g	„	+ 0·03 g „ „	orangerote „

Bei Agar sind die Differenzen der Farbintensität sehr deutlich merklich, bei Albumin sind sie weniger ausgesprochen, obwohl auch hier die Erhöhung des Eiweissgehalts eine Verminderung der Farbintensität verursacht.

Es scheint also ein allgemeines Gesetz, dass die Anwesenheit anderer aufnehmbarer Stoffe die Absorption von kolloidem Silber mehr oder weniger erschwert.

Auch die Farbe des aufgenommenen Silbers wird durch die andern absorbierbaren Stoffe beeinflusst. Die Gelatine erschwert zuerst die Aufnahme der roten oder der grössern Silberteilchen, aber noch nicht die der gelben, kleinern Teilchen: der Kristall ist also gelb.

Grössere Mengen Gelatine verhindern dann aber auch die Absorption der gelben Teilchen, und es kristallisiert farbloses Chlorsilber aus der Lösung.

Dieser Einfluss eines zweiten absorbierbaren Stoffs macht jetzt das Benehmen der formaldehydhaltigen Lösungen, von dem auf S. 690 die Rede war, begreiflich. Der Formaldehyd erzeugt in der $AgCl$-NH_3-Lösung sowohl kolloides Silber wie das unbekannte Kondensationsprodukt mit Ammoniak. Wird wenig Formaldehyd zugesetzt, aber lange Einwirkungszeit gegeben oder auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht viel kolloides Silber, und kann das Kondensationsprodukt dessen Aufnahme in die $AgCl$-Kristalle nicht verhindern. Wird aber viel Formaldehyd zugesetzt (die Lösung *d*) und keine grosse Einwirkungszeit gegeben, so ist die Konzentration des kolloiden Silbers klein im Vergleich mit der des Kondensationsprodukts, und verhindert letzteres die weitere Aufnahme des roten Silbers. Das Chlorsilber ist sehr lichtempfindlich, aber kristallisiert gelb.

5. Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurde gezeigt, dass Chlorsilberkristalle, die sich aus ammoniakaler Lösung bilden, ausser kolloidem Silber und Gold zahlreiche andere Stoffe wie die meisten Farbstoffe, Gelatine, Albumin, Casein u. a. in homogener Verteilung aufzunehmen vermögen.

2. Während die meisten der aufgenommenen Farbstoffe den Habitus der Kristalle nicht ändern, können einige dieser eine sehr starke Dendritenbildung und unregelmässige Verzweigung der Kristalle hervorrufen. Indessen ist die Konzentration des Farbstoffs hierbei von Einfluss. Die Neigung zur Dendritenbildung wächst mit der Konzentration des Farbstoffs.

3. Das Verhältnis der Farbstoffkonzentration in den Kristallen zu der in der Lösung wurde bei Erythrosin und Rose Bengale bestimmt. Bei

ersterer wächst es mit der Konzentration des Farbstoffs von 20 bis 200, bei letzterer ist es ziemlich unabhängig von der Konzentration, ungefähr 90.

4. Gelatine und absorbierbare Eiweisskörper erhöhen sehr beträchtlich die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers. Dieser Einfluss liess sich noch nachweisen an Kristallen aus einer Lösung, welche nur 1 mg Gelatine in 10 Liter Lösung enthielt.

5. Die Aufnahme von kolloidem Silber bei der Kristallisation aus einer Kolloidsilber enthaltenden Lösung wird sehr beeinträchtigt oder ganz verhindert durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer absorbierbarer Stoffe, wie Gelatine und Agar.

Zum Schluss stellt sich die Frage: Wie muss man solche Kristalle, die Farbstoff, Gelatine u. dgl. in homogener Verteilung enthalten, betrachten?

Van 't Hoff[1]) hat alle homogenen festen Mischungen als feste Lösungen zusammengefasst. Wenn man von diesen die amorphen festen Lösungen ausschliesst und nur die kristallinischen festen Lösungen betrachtet, so können diese in drei Gruppen verteilt werden: 1. Homogene Kristalle zweier Stoffe, welche die Mitscherlichschen Kennzeichen der Isomorphie aufweisen. 2. Homogene Kristalle zweier Stoffe, die weder kristallographisch, noch chemisch Übereinstimmung zeigen. 3. Homogene Kristalle eines kristallisierten und eines amorphen Stoffs.

Die erste Gruppe umfasst die echten isomorphen Mischungen. Zwischen ihr und der zweiten Gruppe kann aber kein wesentlicher Unterschied gemacht werden. Es gibt allerlei Zwischenstufen; die alten Kennzeichen der Isomorphie haben sich für diesen Begriff zu eng gezeigt[2]), und Retgers[3]) hat sogar die Fähigkeit, Mischkristalle mit stetig veränderlichen Eigenschaften zu bilden, als das einzig wesentliche Kennzeichen der Isomorphie erklärt. Weiter hat sich ergeben, dass die Gesetze der verdünnten Lösungen an Beispielen aus beiden Gruppen Bestätigung gefunden haben[4]). Auch war in den meisten Fällen die Molekulargrösse in der festen Lösung nicht erheblich grösser als in der flüssigen.

Die dritte Gruppe, zu der die gefärbten Chlorsilberkristalle und die von organischen Farbstoffen gefärbten Mineralien gehören, scheint aber etwas beiseite zu stehen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 322 (1890).

[2]) W. Ostwald, Lehrb. d. Allg. Chemie II 3, 9.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 497 (1889).

[4]) Siehe darüber Ostwald (loc. cit.) und Bruni, Feste Lösung und Isomorphismus, Leipzig 1908, S. 14—20.

Bei den isomorphen Mischkristallen können nur bestimmte andere Salze, welche zu derselben isomorphen Reihe gehören, homogen gelöst werden und dann oft in grossem Masse. Die organischen Farbstoffe aber werden von den meisten Kristallen nicht aufgenommen. Nur wenige Salze, wie $Sr(NO_3)_2$ 4 aq und $AgCl$ bilden eine Ausnahme. Bei diesen beschränkt sich dann die Absorptionsfähigkeit nicht auf einige wenige ausgewählte Farbstoffe, sondern fast alle, und auch andere Fremdstoffe werden in grösserem oder geringerem Masse aufgenommen. Nicht also eine Analogie zwischen den beiden Komponenten bestimmt hier die Fähigkeit zu homogener Mischung, sondern eine spezielle Eigenschaft des absorbierenden Kristalls.

Retgers[1]) macht darum bei seinen Studien über Isomorphismus eine scharfe Trennung zwischen diesen Gruppen und erklärt sich ihre Verschiedenheit durch die Annahme, dass die Moleküle des absorbierten Stoffs in beiden Fällen einen ganz verschiedenen Anteil an dem Aufbau des Kristalls haben.

Bei den isomorphen Mischungen hätte man zu tun mit Ersatz der Kristallmoleküle. Dies würde erklären, warum für die Bildung dieser Kristalle fast vollkommene Gleichheit von Kristallwinkeln und Molekularvolumen der beiden Komponenten erwünscht ist. Bei den Mischungsanomalien wäre an Ersatz der Kristallmoleküle nicht zu denken. Hier müsse man sich Zwischenräume zwischen den Kristallmolekülen des Wirtes denken, regelmässig durch den Kristall verteilt, in den der Fremdkörper aufgenommen wird. Diese Zwischenräume wären aber viel grösser als das Volumen eines Kristallmoleküls, so dass die verschiedensten Stoffe darin Platz finden könnten. Nicht also die Art des aufzunehmenden Fremdkörpers, sondern nur die Zahl und Grösse dieser Hohlräume wäre dann bestimmend für das Absorptionsvermögen der Kristalle. $Sr(NO)_3$ 4 aq und NH_4Cl, welche sehr leicht allerlei Fremdkörper aufnehmen, hätten dann eine von den gewöhnlichen Kristallen abweichende Struktur, welche sich durch eine grosse Zahl solcher Hohlräume kennzeichnet.

Diese Vorstellung über die Verteilung des absorbierten Stoffs findet eine Bestätigung in dem Bild, das Siedentopf bei ultramikroskopischer Beschauung der blauen Steinsalzkristalle wahrnahm: das im Übermass enthaltene metallische Natrium war in Form kleiner glänzender Teilchen, regelmässig nach bestimmten Kristallflächen geordnet, durch den Kristall verteilt.

Überlegt man sich die Tatsache aber genauer, so kann von einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 616 (1893).

scharfen Trennung zwischen Kristallmolekülen und Einschlüssen nicht die Rede sein.

Die Eigenschaften der Mischkristalle geben keinen Grund, dem Jod beim Aufbau eines Jod-Benzolmischkristalls eine andere Rolle beizulegen als dem Quecksilberbromidmolekül beim Aufbau eines Mischkristalls mit Quecksilberjodid. Und wenn daraus geschlossen wird, dass Jod ein Benzolmolekül ersetzen kann, warum sollte dann ein Farbstoffmolekül nicht ein oder mehrere Chlorsilbermoleküle ersetzen können?

Zum Schluss beziehen sich die Gründe gegen eine solche Annahme nur auf die Grösse der Teilchen des absorbierten Stoffs. Ist diese klein, so wird man von Ersatz der Kristallmoleküle sprechen, ist sie gross, dann von Einschlüssen. Die Differenz zwischen beiden Gruppen kommt hinaus auf eine Differenz in dem Dispersitätsgrade des absorbierten Stoffs; bei den echten Mischkristallen ist dieser molekulardispers, bei den Photohaloiden und dem blauen Steinsalz kolloiddispers. Bei den Farbstoffen, welche in flüssiger Lösung sowohl molekular- wie kolloiddispers sein können, wird man auch in fester Lösung verschiedene Dispersitätsgrade erwarten können.

Durch eine genaue Untersuchung der Änderungen in Löslichkeit, des Teilungsverhältnisses usw. wird man auf ähnliche Weise wie bei den flüssigen Lösungen diesen Dispersitätsgrad bestimmen können. Das konstante Teilungsverhältnis zwischen der flüssigen und der festen Lösung deutet bei Rose Bengale auf gleiche Molekulargrösse in der flüssigen und festen Lösung. Aus den Diffusionsversuchen von W. Biltz[1]) kann geschlossen werden, dass Rose Bengale in wässeriger Lösung molekulardispers ist, und so muss dieser Farbstoff auch wohl in der festen Lösung im Chlorsilber molekulardispers sein.

Weitere quantitative Untersuchungen über das Verhalten der Farbstoffe und den Einfluss von Gelatine u. dergl. auf die Absorption von kolloidem Silber und Farbstoffen sind im Gang und sollen später berichtet werden.

---

[1]) Gedenkboek J M. van Bemmelen, S. 109.

Delft, Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule.
Juni 1911.

Berichtigung.

In meiner ersten Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie 77, S. 226, Zeile 4, soll statt: „.... die roten Kristalle eine blaue (Lösung) bilden“, gelesen werden: „.... die roten Kristalle eine braungelbe bilden“.

Eine einfache direkte Bestimmungsmethode der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten mittels elektrischer Heizung.

Von

N. Nagornow und L. Rotinjanz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 11.)

Gegenüber der gewöhnlichen kalorimetrischen Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme besitzt die elektrische den Vorzug, dass Temperaturmessungen vollkommen fortfallen, wodurch die Versuche und Berechnungen sich bedeutend einfacher gestalten.

Als Vergleichsmethode ist die elektrische von Miss D. Marshall und W. Ramsay[1]) benutzt worden, zu direkten Bestimmungen hat sie A. C. Smith[2]) und J. C. Brown[3]) gedient. Bei Ausführung von Versuchen nach dieser Methode muss der Teil des Apparats, in welchem die Versuchsflüssigkeit siedet, durch Dämpfe derselben Flüssigkeit auf der Siedetemperatur erhalten werden, damit die Stromwärme ausschliesslich zur Verdampfungsarbeit verbraucht wird. Die hierzu von den genannten Forschern benutzten Vorrichtungen schienen uns übermässig kompliziert; wir haben daher versucht, einen einfachern und bequemer zu handhabenden Apparat zu konstruieren. Hierbei suchten wir alle Korrektionen zu eliminieren, die sich aufs Verdampfen der Flüssigkeit beim Erwärmen auf den Siedepunkt beziehen. Als Dampfmantel diente uns der abgehende Flüssigkeitsdampf.

Der Apparat.

Der Apparat ist auf der Zeichnung naturgetreu abgebildet. An die äussere Glashülle, ein zylindrisches Gefäss von 6 cm Weite und 17 cm Länge, ist ein Liebigscher Kühler von 22 cm Länge und 1 cm Rohrlumen angeblasen; als Siedegefäss diente ein Becherglas mit warzenartigen Füsschen, 4 cm weit und 11 cm hoch (Inhalt etwa 100 ccm).

[1]) Phil. Mag. **41**, 38 (1896).
[2]) Beibl. **28**, 463 (1904).
[3]) Journ. Chem. Soc **83**, 987 (1903).

Der sorgfältig eingeschliffene Hohlstopfen hat zwei Längskanäle zum Durchtritt der mittels Gips eingekitteten Stromzuleitungen. An die 1·5 mm starken Kupferzuleitungen ist ein Glimmerrahmen gesetzt, auf den etwa 50 cm Manganindraht von 0·3 mm Stärke gewickelt war; die freien Enden des Manganindrahts waren mit den Zuleitungen fest verlötet. Die grosse Aussenfläche des Apparats macht eine gute Wärmeisolation unentbehrlich, da der ganze Innenraum vollständig mit Dampf gefüllt sein muss, und partielle Kondensierung den regulären Verdampfungsgang in nicht zu kontrollierender Weise beeinflussen würde. Genügende Isolation wurde durch Versilbern der Aussenseite der Hülle, Einpacken des Apparats in eine Watteschicht von 1 cm Dicke bewirkt; der verpackte Apparat wurde noch mit einem Tuchüberzug versehen. Durch ein schmales Längsfenster in der Isolierung konnte jederzeit ohne weiteres die Intensität des Siedens, die Menge der im Apparat befindlichen Flüssigkeit usw. kontrolliert werden. Das Sieden ging, wie aus der Zeichnung zu ersehen, in einem offenen Gefäss vor sich; es mussten daher besondere Vorrichtungen getroffen werden, um das Rücktropfen der am Stopfen und an den Zuleitungen kondensierten Flüssigkeit ins Siedegefäss zu verhindern. Auf Konstruktion des Stopfens und der Stromzuleitungen wurde daher besondere Sorgfalt verwandt. Der Stopfen wurde innen versilbert und evakuiert, die untere Stopfenfläche war ein wenig eingedrückt, und der ganze Apparat schräg aufgestellt, so dass die kondensierten Flüssigkeitsmengen nicht abtropften, sondern an der Wand der Glashülle abliefen. Die untern Enden der dicken Zuleitungsdrähte waren schleifenartig gebogen; die Ösen endigten im Dampfraum, weit unter dem obern Rande des Siedegefässes. Durch diese Anordnung des Zuleitungsdrahts wird der Wärmeabfluss aus dem Apparate sehr vermindert und dem Zurücktropfen an dem Zuleitungsdrahte kondensierter Flüssigkeitsteile in das Siedegefäss vorgebeugt.

Gang der Versuche und Berechnungen.

Das Siedegefäss wurde vollständig mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt, der Stopfen eingesetzt und Strom eingeschaltet. Durch Änderung des Widerstands im äussern Stromkreise wurde die Stromstärke eingestellt, bei welcher im Kühler die kondensierenden Dämpfe gerade noch zu sehen waren. Unter den Kühler kam ein Kolben, in dem die abdestillierte Flüssigkeit so lange tropfte, bis im Apparat der stationäre Zustand eingetreten war — was gewöhnlich der Fall war, sobald etwa

$^1/_3$ der Versuchsflüssigkeit abdestilliert war. Dann wurde der Kolben durch einen andern tarierten ersetzt, der Gang der Sekundenuhr ausgelöst, und in gleichmässigen Intervallen die Stromstärke am Ampèremeter abgelesen. Sobald etwa 35 ccm in den tarierten Kolben destilliert waren, wurde er entfernt, die Sekundenuhr arretiert, der Heizstrom ausgeschaltet und die abdestillierte Flüssigkeitsmenge gewogen.

Die Stromstärke wurde mit einem einohmigen Millivoltampèremeter mit Spiegelglasskala von Siemens & Halske unter Benutzung eines Nebenschlusses von $^1/_{49}$ Ohm bestimmt; dieses Messinstrument ist im elektrotechnischen Laboratorium des St. Petersburger Polytechnischen Instituts eingehend geprüft und kalibriert worden; der Widerstand des Heizdrahts wurde öfters in einer Brückenschaltung, bestehend aus zwei genauen Widerstandssätzen, kontrolliert; zwischen 20 und 160° haben wir den Temperaturkoeffizienten zu 0·000021 gefunden. Als Heizstromquelle wurde eine Batterie aus sechs Bleisammlern benutzt. Die Bestimmung der Stromstärke ist etwa um 0·1 % unsicher, der Zeitmessungsfehler dürfte 0·5 Sek. nicht überschreiten, also etwa 0·1 %, der Widerstand der Heizspirale konnte von uns bis auf 0·002 Ohm, also mit einer Genauigkeit von etwa 0·1 % gemessen werden. Hieraus ergibt sich der relative Fehler in Bestimmung der Verdampfungswärme zu höchstens $\pm$ 0·4 %. Durch Unregelmässigkeiten beim Abfluss der Flüssigkeit längs der Apparatwände dürfte das Resultat noch in äusserst geringem Masse beeinflusst werden.

Die Wärmemengen wurden nach der bekannten Formel:

$$Q = 0{\cdot}2387\, J^2\, Wt$$

berechnet.

Untersuchte Stoffe.

Benzol und die Benzolderivate stammen von Kahlbaum, Methylcyklohexan und Cyklohexanol sind von Poulenc-Paris bezogen, Cyklohexan und Chlorcyklohexan im hiesigen Laboratorium hergestellt; die beiden letztern Präparate wurden beim Sieden mit elektrischer Heizung ein wenig gefärbt. Die Äther verdanken wir Herrn L. Schalin, der sie nach dem von ihm ausgearbeiteten Verfahren hergestellt hat; für Überlassung dieser Präparate sprechen wir Herrn Ing. L. Schalin auch an dieser Stelle unsern besten Dank aus.

Alle Stoffe wurden vor den Versuchen noch getrocknet und destilliert.

Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle findet man den Widerstand der Spirale bei der Versuchstemperatur (W), Gewicht des Destillats (auf den luft-

leeren Raum reduziert), Siedetemperatur bei 760 mm (*Sdp*), und endlich den Atmosphärendruck während des Versuchs (B_0).

Tabelle 1.

Stromstärke	Heizdauer (Sekunden)	Gewicht des Destillats	Verdampfungswärme pro 1 g
Benzol, $M = 78{\cdot}07$; *Sdp.* 80·0°; $W = 2{\cdot}817$; $B_0 = 747{\cdot}3$.			
3·147	496·6	35·20	94·0
3·512	424·1	37·66	93·4
3·330	506·4	40·19	93·9
3·467	425·0	36·46	94·3
		Mittel	93·9
Toluol, $M = 92{\cdot}09$; *Sdp.* 110·2°; $W = 2{\cdot}817$; $B_0 = 747{\cdot}3$.			
3·507	398·4	38·22	86·2
3·305	386·8	32·90	86·3
3·752	339·8	37·42	85·9
3·205	444·7	35·68	86·3
		Mittel	86·2
m-Xylol, $M = 106{\cdot}1$; *Sdp.* 139·9°; $W = 2{\cdot}822$; $B_0 = 742{\cdot}9$.			
3·567	314·2	32·86	82·1
3·407	399·9	38·07	82·2
3·477	379·9	37·45	82·6
		Mittel	82·3
p-Xylol, $M = 106{\cdot}1$; *Sdp.* 138·5°; $W = 2{\cdot}822$; $B_0 = 742{\cdot}9$.			
3·457	410·1	40·45	81·6
3·537	367·0	38·09	81·2
3·437	351·7	34·68	80·5
		Mittel	81·1
o-Xylol, $M = 106{\cdot}1$; *Sdp.* 144·6°; $W = 2{\cdot}822$; $B_0 = 742{\cdot}9$.			
3·537	313·2	32·00	82·5
3·417	342·3	32·53	82·8
3·492	315·9	31·59	82·2
		Mittel	82·5
Chlorbenzol, $M = 112{\cdot}5$; *Sdp.* 131·6°; $W = 2{\cdot}816$; $B_0 = 742{\cdot}0$.			
3·480	362·1	38·67	76·2
3·512	428·5	46·93	75·6
3·757	329·6	41·59	75·2
3·025	532·7	42·93	76·3
3·245	414·8	38·61	76·0
		Mittel	75·9

Stromstärke	Heizdauer (Sekunden)	Gewicht des Destillats	Verdampfungswärme pro 1 g
Brombenzol, $M = 157{\cdot}0$; *Sdp.* $156{\cdot}0°$; $W = 2{\cdot}817$; $B_0 = 740{\cdot}2$.			
3·547	365·2	53·09	58·2
3·322	430·9	55·30	57·8
3·497	363·1	51·81	57·9
3·392	377·7	50·66	57·7
		Mittel	57·9
Cyklohexan, $M = 84{\cdot}12$; *Sdp.* $80{\cdot}9°$; $W = 2{\cdot}819$; $B_0 = 753{\cdot}3$.			
2·932	457·0	30·86	85·7
3·235	467·9	38·61	85·4
3·447	378·6	35·52	85·3
		Mittel	85·4
Methylcyklohexan, $M = 98{\cdot}11$; *Sdp.* $101{\cdot}0°$; $W = 2{\cdot}822$; $B_0 = 752{\cdot}7$.			
3·380	360·4	36·23	76·5
3·230	425·9	39·11	76·5
3·482	357·4	38·34	76·2
		Mittel	76·4
Chlorcyklohexan, $M = 118{\cdot}5$; *Sdp.* $142{\cdot}0°$; $W = 2{\cdot}824$; $B_0 = 756{\cdot}2$.			
3·487	424·0	46·35	75·0
	Neue Heizspirale 2·831 Ohm		
3·475	382·8	41·79	74·7
		Mittel	74·9
Cyklohexanol, $M = 100{\cdot}1$; *Sdp.* $161{\cdot}1°$; $W = 2{\cdot}822$; $B_0 = 755{\cdot}8$.			
3·998	418·9	41·66	108·2
3·872	443·1	41·43	108·0
		Mittel	108·1
Äthyl-*n*-propyläther, $M = 88{\cdot}11$; *Sdp.* $60°$; $W = 2{\cdot}817$; $B_0 = 752{\cdot}0$.			
3·045	401·3	30·16	82·9
3·220	397·4	33·46	82·8
2·877	431·3	29·19	82·3
		Mittel	82·7
Äthylisobutyläther, $M = 102{\cdot}1$; *Sdp.* $79°$; $W = 2{\cdot}817$; $B_0 = 752{\cdot}0$.			
3·235	367·4	34·46	75·1
2·967	430·8	34·11	74·9
2·770	426·5	29·43	74·8
		Mittel	74·9

Einige schon früher mehrfach untersuchte Stoffe — Benzol, Toluol, *m*-Xylol — wurden in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen, um an ihnen die Brauchbarkeit unseres Apparats zu prüfen. In der

Literatur finden wir folgende Angaben über die latente Verdampfungswärme dieser Stoffe[1]):

Benzol.		Toluol.		m-Xylol.	
92·9	*Wirtz*	83·6	*Schiff*	78·2	*Schiff*
93·0	*Luginin*	86·8	*Marshall* u. *Ramsay*	82·8	*Marshall* u. *Ramsay*
93·5	*Schiff*				
93·6	*Kahlenberg*				
94·4	*Griffiths*				

Beim Vergleich unserer Experimentalergebnisse mit den angeführten Zahlen sehen wir eine gute Übereinstimmung mit den von andern Forschern mittels der elektrischen Heizmethode erhaltenen Werte. Durchweg sind aber die Werte grösser als die mittels der gewöhnlichen kalorimetrischen Methode gefundenen Zahlen. In derselben Richtung differieren übrigens auch die nach der elektrischen Heizmethode von Marshall und Ramsay, sowie von Brown bestimmten Werte für Alkohole und Ester von den für dieselben Stoffe von Luginin und Schiff in üblicher Weise kalorimetrisch bestimmten Werten. Über die Ursachen dieser regelmässigen Divergenz sind wir uns leider nicht klar geworden.

Tabelle 2 enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Unter t sind die Siedetemperaturen bei 760 mm Druck, L die latente Verdampfungswärme von 1 g in g-cal., unter $L.M$ die molare Verdampfungswärme in kg-cal. und $\frac{L.M}{T}$ Troutons Konstante angeführt.

Tabelle 2.

	t	L	$L.M$	$\frac{L.M}{T}$
Benzol	80·0	93·9	7·33	20·8
Toluol	110·2	86·2	7·94	20·7
m-Xylol	139·9	82·3	8·73	21·1
p-Xylol	138·5	81·1	8·60	20·9
o-Xylol	144·6	82·5	8·75	21·0
Chlorbenzol	131·6	75·9	8·54	21·1
Brombenzol	156·0	57·9	9·09	21·2
Cyklohexan	80·9	85·4	7·19	20·3
Methylcyklohexan	101·0	76·4	7·49	20·0
Chlorcyklohexan	142	74·9	8·88	21·4
Cyklohexanol	161·1	108·1	10·81	24·9
Äthyl-n-propyläther	60	82·7	7·29	21·9
Äthylisobutyläther	79	74·9	7·65	21·7

[1]) Nach Winkelmann, Handbuch der Physik, III, S. 1092—1100. (II. Auflage, 1906.)

Die Zahlenwerte für Troutons Konstante zeigen, dass zwischen Benzol und seinen Derivaten und Cyklohexan mit seinen Derivaten vollkommener Parallelismus besteht. Cyklohexanol besitzt, wie auch zu erwarten war, die für Alkohole charakteristische Konstante 24·9. Die untersuchten Äther besitzen fast dieselbe Konstante, die nach den Angaben von Regnault für Äthyläther berechnet worden ist (21·4).

Die Vorzüge unseres Apparats: Eliminierung jeglicher Korrektionen, einfache Berechnungsweise, leichte Reinigung und Füllung und somit auch leichter Übergang von einem Versuchsstoff zum andern, genügende Genauigkeit der Resultate trotz der geringen Abmessungen — dürften ihn wohl genügend empfehlen, um so mehr, da jede Bestimmung nur geringe Zeit beansprucht.

St. Petersburger Polytechnisches Institut, Chemisches Laboratorium,
13. Juni 1911.

Zur Kenntnis der Dampfdruckfunktion.

Von

Ivar W. Cederberg.

(Eingegangen am 13. 7. 11.)

1. Das Dampfdruckgesetz.

Die Frage nach einer allgemeinen Form des Dampfdruckgesetzes ist bekanntlich ein Problem von besonderer Wichtigkeit geworden. Trotz ausserordentlich zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen ist es jedoch bisher nicht gelungen, die Abhängigkeit der Spannung des gesättigten Dampfs von der Temperatur durch eine mathematische Formel völlig zum Ausdruck zu bringen. Zwar sind wir im Besitze komplizierter Formeln, wie diejenigen von Biot, Bertrand, Thiesen usw., die zu Interpolationszwecken gut verwendbar sind, aber von im Gebrauche bequemern, dennoch durch grosse Leistungsfähigkeit ausgezeichneten Dampfdruckformeln sind wir zurzeit nur an eine verhältnismässig geringe Anzahl verwiesen.

Als das am meisten rationelle der bisher aufgestellten Gesetze, wenigstens wenn es sich um die Darstellung der gesamten Dampfdruckkurve handelt, darf eine von W. Nernst[1]) in seiner berühmten Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“, auf thermodynamischem Wege abgeleitete Beziehung bezeichnet werden, welche die Dampfdruckkurven vieler Flüssigkeiten innerhalb eines grossen Temperaturintervalls in vorzüglicher Weise wiedergibt. Dieser Ausdruck lautet:

$$\log p = A + BT + C \log T + D \frac{1}{T} \tag{1}$$

und unterscheidet sich somit von dem bekannten Dupré-Rankineschen Dampfdruckgesetze nur durch die Berücksichtigung des der absoluten Temperatur proportionalen Glieds. Die Konstanten A, B, C und D stehen zur molekularen Verdampfungswärme in einer gewissen Beziehung, doch soll hier von dieser theoretischen Bedeutung der Konstanten kein Gebrauch gemacht werden.

---

[1]) Insbesondere Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906, Heft 1.

Gelegentlich von andern Arbeiten, die mich zum Suchen nach einer noch einfachern Formel von etwa der gleichen Genauigkeit veranlasste, ist es mir kürzlich gelungen, eine neue, überraschend einfache Beziehung aufzustellen, die sich bei der Prüfung als derjenigen von Nernst sowohl in bezug auf Genauigkeit als Länge des dargestellten Kurventeils erheblich überlegen herausstellte. Es sei hier zunächst der Gang derjenigen Überlegungen, die mich zur Aufstellung dieses neuen Gesetzes führte, auseinander gesetzt.

Bereits von van der Waals[1]) wurde rein empirisch die durch ihre Einfachheit ausgezeichnete Dampfdruckformel ermittelt:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right), \tag{2}$$

welche ausser den kritischen Daten, π_0 = krit. Druck, ϑ_0 = krit. Temperatur in absoluter Zählung, nur noch eine einzige, von der Natur der Substanz abhängige Konstante a enthält. Der überraschende Umstand, dass diese Gleichung die Dampfdruckmessungen in einem sehr weiten Temperaturgebiet in erster Annäherung wiedergibt, hat zu zahlreichen Versuchen Veranlassung gegeben, sie durch geeignete Abänderungen zu verbessern. Zunächst suchte Nernst[2]) die van der Waalssche Formel durch den empirischen Ausdruck zu ersetzen:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = 1{\cdot}75 \log \frac{\vartheta_0}{T} + a'\left[\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right) - \frac{1}{2{\cdot}36}\left(1 - \frac{T}{\vartheta_0}\right)\right], \tag{3}$$

worin a' eine für jede Substanz charakteristische Konstante bedeutet. Doch auch diese Gleichung erwies sich für eine Extrapolation bis in die Nähe des absoluten Nullpunkts nicht genau genug. Bose[3]) wies darauf hin, dass durch Zusatz von einigen Gliedern höhern Grads die Genauigkeit der Gleichung (2) insbesondere bei höhern Temperaturen erheblich vergrössert werden kann. Seine Formel gestaltet sich wie folgt:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right) + b\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)^2 + c\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)^3 \tag{4}$$

und lässt sich zu einer nach reziproken Potenzen der absoluten Temperatur fortschreitenden Interpolationsformel umformen. Diese Potenzreihe liefert zum Teil noch bessere Resultate als die Nernstsche Gleichung, aber umfasst dagegen nur ein ziemlich beschränktes Stück der Dampfdruckkurve. v. Jüptner[4]) schliesslich ersetzte den Faktor a

---

[1]) Kontinuität des gasförm. u. flüss. Zustands, II. Aufl., 1899, S. 147.

[2]) Loc. cit. S. 10.

[3]) Physik. Zeitschrift **8**, 944 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 738 (1906) u. **60**, 101 (1907).

in Gleichung (2) durch eine verwickelte Funktion der reduzierten Temperatur. Der Erfolg dieses Verfahrens wird jedoch durch den Umstand sehr verringert, dass die Formel dann ziemlich unhandlich wird.

Wie man aus dieser Übersicht ersehen kann, laufen sämtliche Versuche darauf hinaus, den Ausdruck $\log \frac{\pi_0}{p}$ durch eine geeignete Funktion der reduzierten Temperatur $\frac{\vartheta_0}{T}$ befriedigend darzustellen. Es scheint jedoch nur geringe Aussicht vorhanden zu sein, auf diesem Wege eine bedeutende Verbesserung zu erzielen. Etwas erfolgreicher gestaltet sich diese schwierige Aufgabe unter Anwendung der nachfolgenden Betrachtungsweise. Bekanntlich hat der Vergleich der Dampfspannungskurven verschiedener Flüssigkeiten zu dem einfachen Ergebnis geführt, dass der Quotient der zum gleichen Dampfdruck gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier Substanzen annähernd linear mit der Temperatur ansteigt oder beim Vergleich chemisch verwandter Stoffe, nahe konstant ist (Siedepunktsregelmässigkeit von Ramsay und Young). Wie Porter[1]) bemerkte, erhält man für diese wichtige Regel eine einfache Erklärung, wenn das Dampfdruckgesetz von folgender allgemeiner Form angenommen wird:

$$F(p) = \alpha + \frac{\beta}{T}, \tag{5}$$

worin α und β Konstanten, $F(p)$ eine beliebige, aber universelle Funktion bedeuten. Sowohl die Formel von Bertrand:

$$p^{\frac{1}{n}} = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right), \tag{6}$$

wo G und λ zwei Konstanten sind, als diejenige von van der Waals sind als Spezialfälle der obigen, allgemeinern Gleichung aufzufassen, weil der Exponent $\frac{1}{n}$, sowie der Faktor a in Gleichung (2) verhältnismässig nur wenig mit der Natur der Substanz variieren. Es liegt nun nahe, zu vermuten, dass durch Vervollständigung der einfachen, logarithmischen Druckfunktion in der van der Waalsschen Gleichung bessern Anschluss an die Beobachtungen erreicht werden könnte. Ein erster Versuch in derselben Richtung hin ist übrigens schon von Dutoit und Mortzune[2]) gemacht worden, doch wurde hierbei die Logarithmenfunktion durch eine andere ersetzt.

---

[1]) Phil. Mag. **13**, 724 (1907).

[2]) Vgl. Guye, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 461 (1906).

Der logarithmische Charakter der Funktion $F(p)$ ist jedoch nicht zu verkennen, und es scheint deshalb zweckmässiger, diese beizubehalten.

Es fragt sich nun also, ob sich die Dampfdruckformel auf eine einfache Gestalt von der allgemeinen Form:

$$f(p) + a \log p + b = \frac{\vartheta_0}{T} - 1, \tag{7}$$

wo $f(p)$ eine zunächst unbekannte Druckfunktion darstellt, bringen lässt. Ich habe diese Frage auf graphischem Wege zu entscheiden versucht. Mit Hilfe von Dampfdrucktabellen wurden für eine bestimmte Substanz Wasser, die zu einer grössern Anzahl p-Werte gehörigen Werte von $f(p)$ nach Gleichung (7) berechnet und dann als Ordinaten mit den entsprechenden Werten von $\log p$ als Abszissen graphisch dargestellt. Es ergab sich hierbei das einfache Resultat, dass die resultierende Kurve sich grösstenteils als Parabel berechnen liess. Hieraus ist zu folgern, dass eine Formel von der Gestalt:

$$A' \log^2 p + B' \log p + C' = \frac{\vartheta_0}{T} - 1, \tag{8}$$

worin die Werte der drei Konstanten A', B' und C' direkt aus Dampfdruckbeobachtungen zu ermitteln sind, sich als eine gute Annäherung bewähren wird. Dies ist nun auch tatsächlich in hohem Masse der Fall, was aus der nachfolgenden Prüfung deutlich hervorgeht.

Die Analogie mit der Gleichung von van der Waals wird durch eine Umschreibung auffällig. Vorausgesetzt, dass Gleichung (8) bis zum kritischen Punkte gültig ist, was immerhin nicht ganz unzulässig ist, wird die Konstante C' durch die Gleichung bestimmt:

$$C' = -(A' \log^2 \pi_0 + B' \log \pi_0), \tag{9}$$

Tabelle 1.

Substanz	A'	B'	C'	A''
Wasser	— 0·0057632	— 0·2657907	+ 1·5481058	+ 973·87660
Benzol	— 0·0118037	— 0·2689700	+ 1·4621150	+ 338·40020
Fluorbenzol	— 0·0097909	— 0·2704626	+ 1·4222529	+ 438·16808
Brombenzol	— 0·0097909	— 0·2704626	+ 1·4222529	+ 438·16808
Jodbenzol	— 0·0097909	— 0·2704626	+ 1·4222529	+ 438·16808
Toluol	— 0·0051679	— 0·2898222	+ 1·4263270	+ 1255·77597
Äthylformiat	— 0·0103628	— 0·2549459	+ 1·3723419	+ 380·24471
Äthyläther	— 0·0153589	— 0·2332839	+ 1·3197796	+ 208·71265

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, variieren die Konstanten A', B', C' von Stoff zu Stoff nur innerhalb ziemlich enger Grenzen und nehmen für chemisch nahe verwandte Stoffe, wie z. B. die Halogen-

und es lässt sich deshalb Gleichung (8) auch schreiben:

$$A' (\log^2 \pi_0 - \log^2 p) + B' \log \frac{\pi_0}{p} = \frac{\vartheta_0}{T} - 1\,, \qquad (10)$$

eine Gleichung, die sich von der van der Waalsschen nur durch das Korrektionsglied $A' (\log^2 \pi_0 - \log^2 p)$ unterscheidet.

Durch Auflösung von Gleichung (8)[1]) in bezug auf $\log p$ erhalten wir zur Berechnung des Dampfdrucks die besonders einfache Beziehung:

$$\log p = \left(A'' - B'' \cdot \frac{\vartheta_0}{T}\right)^{1/2} - C'', \qquad (11)$$

worin:

$$A'' = \frac{B'^2}{4A'^2} - \frac{C' + 1}{A'},$$

$$B'' = -\frac{1}{A'}, \qquad (12)$$

$$C'' = \frac{B'}{2A'}.$$

Das nachfolgende Tabellenmaterial zeigt für eine Reihe von acht Substanzen das Verhalten der obigen bemerkenswerten Formel. Aus dem Vergleich der nach dieser und der Nernstschen Gleichung (1) berechneten Dampfspannungswerte geht die Überlegenheit jener Formel mit Deutlichkeit hervor.

2. Prüfung der Beziehung $\log p = \left(A'' - B'' \frac{\vartheta_0}{T}\right)^{1/2} - C''$.

Ehe ich zu dieser Prüfung übergehe, sei hier eine Zusammenstellung der für die unten verzeichneten Substanzen berechneten Werte der Konstanten A', B', C' und A'', B'', C'', sowie die bei der folgenden Berechnung nach Gleichung (1) benutzten Werte der Konstanten A, B, C und D gegeben.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

B''	C''	A	B	C	D
+ 173·51560	+ 23·05950	+ 139·776677	+ 0·033429964	— 51·813129	— 6008·9961
+ 84·71933	+ 11·39348	+ 2·910	— 0·0049883	+ 1·75	— 1995·3283
+ 102·13565	+ 13·81194	+ 104·253780	+ 0·024571415	— 38·1658837	— 4547·4705
+ 102·13565	+ 13·81194	+ 3·227	— 0·004612	+ 1·75	— 2513·6
+ 102·13565	+ 13·81194	+ 2·995	— 0·00403	+ 1·75	— 2676·9
+ 193·50220	+ 28·04062	+ 3·460	— 0·0055353	+ 1·75	— 2263·3412
+ 96·49921	+ 12·30104	+ 117·089790	+ 0·0269165123	— 43·0374493	— 4840·00117
+ 65·10866	+ 7·59440	+ 140·8266093	+ 0·0329717528	— 52·540913	— 5340·58269

benzole, sogar dieselben Werte an. Bei der Berechnung der Dampf-

[1]) Da diese eine Gleichung zweiten Grads ist, erhalten wir zwei Wurzeln; von diesen hat jedoch nur die positive reelle Bedeutung.

druckkurven für Brom- und Jodbenzol sind beispielsweise im folgenden die für Fluorbenzol berechneten Werte benutzt worden. Es sei weiter bemerkt, dass die Konstanten nur aus drei willkürlich gewählten Bestimmungsgleichungen berechnet sind. Noch bessere Resultate als bei der nachfolgenden Prüfung würde man natürlich erhalten, wenn man sie unter Benutzung eines grössern Teils der vorliegenden Dampfdruckbeobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelte. Was schliesslich die in der Tabelle aufgeführten Werte der Konstanten A, B, C, D betrifft, so sind sie für Wasser, Fluorbenzol, Äthylformiat und Äthyläther von Bose[1]), und zwar mittels Ausgleichsrechnung berechnet, für Benzol und Toluol sind sie von Barker[2]), für Brom- und Jodbenzol von Rolla[3]) angegeben worden.

Bei der Anordnung der Tabellen 2—9, welche die Resultate der Dampfdruckberechnungen nach den Gleichungen (1) und (11) enthalten, habe ich eine von Bose in seiner bereits zitierten Arbeit[4]) benutzte, sehr übersichtliche Aufstellung gewählt. Die Kolumnen sind nämlich symmetrisch um die Kolumne 5, p (beob.), nach beiden Seiten hin angeordnet, derart, dass links die Nernstsche Formel, rechts dagegen Gleichung (11) die Spalten zur Unterlage dienen. Ausser den nach beiden Gleichungen berechneten p-Werten sind noch in die Tabellen die Abweichungen Δp zwischen Rechnung und Beobachtung im Sinne p (ber.) — p (beob.), sowie die relativen Abweichungen $\frac{\Delta p}{p}$ verzeichnet worden. Die erste Kolumne enthält die Temperaturen in Celsiusgraden, also die Werte von $T - 273$, und die letzte Bemerkung bezüglich der Dampfdruckbeobachtungen.

Tabelle 2.

Wasser.

$T-273$	Nernst			p beob. in mm	Cederberg			Bemerkungen
	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp in mm	p ber. in mm		p ber. in mm	Δp in mm	$\frac{\Delta p}{p}$	
-10°	+ 0·0023	+ 0·005	2·165	2·160	2·132	— 0·028	— 0·0130	Die Dampfdrucke zwi-
0	+ 0·0142	+ 0·065	4·644	4·579	4·579	± 0·000	± 0·0000	schen — 10 und 50
10	+ 0·0120	+ 0·111	9·321	9·210	9·228	+ 0·018	+ 0·0020	nach *Scheel* u. *Heu*-
20	+ 0·0069	+ 0·121	17·660	17·539	17·589	+ 0·050	+ 0·0028	[Ann.d.Phys.[4] **31**,71
30	+ 0·0002	+ 0·005	31·839	31·834	31·917	+ 0·083	+ 0·0026	(1910)], oberhalb 50

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 235 (1910).

[3]) Atti della Reale Acc. dei Lincei (5) **18**, II. Sem., 365 (1909).

[4]) Loc. cit.

$T - 273$	Nernst			p beob. in mm	Cederberg			Bemerkungen
	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp in mm	p ber. in mm		p ber. in mm	Δp in mm	$\frac{\Delta p}{p}$	
40°	— 0·0065	— 0·358	54·983	55·341	55·437	+ 0·096	+ 0·0017	nach *Holborn* u. *Henning* [Ann. d. Phys. [4] **28** (1906)].
50	— 0·0118	— 1·094	91·446	92·540	92·608	+ 0·068	+ 0·0007	
60	— 0·0129	— 1·92	147·27	149·19	149·39	+ 0·20	+ 0·0013	
70	— 0·0129	— 3·01	230·52	233·53	233·52	— 0·01	— 0·0000	
80	— 0·0086	— 3·04	352·06	355·10	354·82	— 0·28	— 0·0008	
90	+ 0·0010	+ 0·53	526·33	525·80	525·41	— 0·39	— 0·0007	
100	+ 0·0163	+ 12·37	772·37	760·00	760·00	± 0·00	± 0·0000	
110	+ 0·0378	+ 40·9	1115·4	1074·5	1076·0	+ 1·5	+ 0·0014	
120	+ 0·0669	+ 99·5	1588·4	1488·9	1494·1	+ 5·2	+ 0·0035	
130	+ 0·1034	+ 209·4	2235·0	2025·6	2037·6	+ 12·0	+ 0·0059	
140	+ 0·1486	+ 402·6	3112·1	2709·5	2733·5	+ 24·0	+ 0·0089	
150	+ 0·2036	+ 726·3	4295·3	3568·7	3611·7	+ 43·0	+ 0·0120	
160	+ 0·2678	+ 1241	5874	4633	4705	+ 72	+ 0·0155	

Tabelle 3.

Benzol.

— 10°	+ 0·0680	+ 0·94	14·81	13·87	14·37	+ 0·50	+ 0·0361	Die Dampfdrucke sind Mittelwerte aus den Bestimmungen von *Regnault* [Mém. de l'Acad. **26**, 339 (1862)] und *Young* [Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889)].
0	+ 0·0301	+ 0·78	26·70	25·92	26·22	+ 0·30	+ 0·0116	
10	+ 0·0124	+ 0·56	45·90	45·34	45·37	+ 0·03	+ 0·0006	
20	+ 0·0059	+ 0·44	75·60	75·16	74·94	— 0·22	— 0·0029	
30	+ 0·0047	+ 0·56	119·80	119·24	118·89	— 0·35	— 0·0029	
40	+ 0·0058	+ 1·05	183·40	182·35	182·00	— 0·35	— 0·0019	
50	+ 0·0068	+ 1·83	272·00	270·17	269·97	— 0·20	— 0·0007	
60	+ 0·0061	+ 2·36	391·70	389·34	389·37	+ 0·03	+ 0·0001	
70	+ 0·0038	+ 2·09	549·50	547·41	547·64	+ 0·23	+ 0·0004	
80	— 0·0001	— 0·04	752·70	752·74	753·02	+ 0·28	+ 0·0004	
90	— 0·0065	— 6·6	1007·8	1014·4	1014·6	+ 0·20	+ 0·0002	
100	— 0·0139	— 19·7	1322·5	1342·2	1342·1	— 0·10	— 0·0001	
110	— 0·0250	— 43·7	1702·5	1746·2	1745·8	— 0·40	— 0·0002	
120	+ 0·0079	+ 17·6	2254·3	2236·7	2236·5	— 0·20	— 0·0001	
130	—	—	—	2824·6	2825·4	+ 0·80	+ 0·0003	
140	—	—	—	3520·4	3523·9	+ 3·50	+ 0·0010	
150	—	—	—	4334·3	4343·9	+ 9·60	+ 0·0022	
160	—	—	—	5281·9	5297·0	+ 15·10	+ 0·0029	

Tabelle 4.

Fluorbenzol.

— 10°	+ 0·0017	+ 0·02	11·63	11·61	11·21	— 0·40	— 0·0344	Die Dampfdrucke nach *Young* [Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889)].
0	+ 0·0129	+ 0·27	21·19	20·92	20·66	— 0·26	— 0·0124	
10	+ 0·0149	+ 0·54	36·65	36·11	36·11	± 0·00	± 0·0000	
20	+ 0·0115	+ 0·69	60·62	59·93	60·29	+ 0·36	+ 0·0060	
30	+ 0·0053	+ 0·51	96·45	95·94	96·68	+ 0·74	+ 0·0077	
40	— 0·0013	— 0·20	148·36	148·56	149·60	+ 1·04	+ 0·0070	
50	— 0·0071	— 1·59	221·57	223·16	224·27	+ 1·11	+ 0·0050	
60	— 0·0104	— 3·39	322·63	326·02	326·82	+ 0·80	+ 0·0024	
70	— 0·0107	— 4·98	459·32	464·30	464·33	+ 0·03	+ 0·0001	
80	— 0·0073	— 4·69	641·29	645·98	644·82	— 1·16	— 0·0018	

$T - 273$	Nernst $\frac{\Delta p}{p}$	Nernst Δp in mm	Nernst p ber. in mm	p beob. in mm	Cederberg p ber. in mm	Cederberg Δp in mm	Cederberg $\frac{\Delta p}{p}$	Bemerkungen
90°	+ 0·0006	+ 0·56	880·29	879·73	877·13	— 2·60	— 0·0029	
100	+ 0·0133	+ 15·6	1190·5	1174·9	1171·0	— 3·9	— 0·0033	
110	+ 0·0313	+ 48·2	1589·5	1541·3	1536·9	— 4·4	— 0·0028	
120	+ 0·0548	+ 109·1	2098·3	1989·2	1985·9	— 3·3	— 0·0016	
130	+ 0·0844	+ 213·6	2743·1	2529·5	2529·8	+ 0·3	+ 0·0001	
140	+ 0·1205	+ 382·4	3555·4	3173·0	3182·7	+ 9·7	+ 0·0031	
150	+ 0·1637	+ 643·6	4575·0	3931·4	3951·2	+ 19·8	+ 0·0050	
160	+ 0·2140	+ 1031·2	5847·9	4816·7	4854·2	+ 37·5	+ 0·0078	

Tabelle 5.

Brombenzol.

$T - 273$	Nernst $\frac{\Delta p}{p}$	Nernst Δp in mm	Nernst p ber. in mm	p beob. in mm	Cederberg p ber. in mm	Cederberg Δp in mm	Cederberg $\frac{\Delta p}{p}$	Bemerkungen
30°	+ 0·0159	+ 0·09	5·76	5·67	5·74	+ 0·07	+ 0·0124	Die Dampfdrucke nach *Young* [Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889)].
40	+ 0·0060	+ 0·06	10·06	10·00	10·11	+ 0·11	+ 0·0110	
50	— 0·0018	— 0·03	16·89	16·92	17·04	+ 0·12	+ 0·0071	
60	+ 0·0018	+ 0·05	27·59	27·54	27·64	+ 0·10	+ 0·0036	
70	— 0·0014	— 0·06	43·25	43·31	43·32	+ 0·01	+ 0·0002	
80	+ 0·0068	+ 0·45	66·46	66·01	65·85	— 0·16	— 0·0024	
90	+ 0·0006	+ 0·06	97·86	97·80	97·38	— 0·42	— 0·0043	
100	+ 0·0019	+ 0·27	141·50	141·23	140·48	— 0·75	— 0·0053	
110	+ 0·0027	+ 0·54	199·80	199·26	198·15	— 1·11	— 0·0056	
120	— 0·0002	— 0·06	275·20	275·26	273·84	— 1·42	— 0·0052	
130	— 0·0025	— 0·92	372·10	373·02	371·45	— 1·57	— 0·0042	
140	— 0·0014	— 0·71	496·02	496·73	495·35	— 1·38	— 0·0028	
150	— 0·0089	— 5·8	645·2	651·0	650·3	— 0·7	— 0·0011	
160	— 0·0048	— 4·0	836·8	840·8	841·6	+ 0·8	+ 0·0009	
170	— 0·0216	— 23·1	1048·5	1071·6	1074·9	+ 3·3	+ 0·0031	
180	— 0·0285	— 38·4	1310·9	1349·3	1356·1	+ 6·8	+ 0·0050	
190	— 0·0356	— 59·7	1620·2	1679·9	1690·4	+ 10·5	+ 0·0062	
200	— 0·0525	— 108·7	1961·4	2070·1	2088·0	+ 17·9	+ 0·0087	
210	— 0·0659	— 166·6	2360·4	2527·0	2552·2	+ 25·2	+ 0·0100	

Tabelle 6.

Jodbenzol.

$T - 273$	Nernst $\frac{\Delta p}{p}$	Nernst Δp in mm	Nernst p ber. in mm	p beob. in mm	Cederberg p ber. in mm	Cederberg Δp in mm	Cederberg $\frac{\Delta p}{p}$	Bemerkungen
30°	± 0·0000	± 0·00	1·48	1·48	1·44	— 0·04	— 0·0270	Die Dampfdrucke nach *Young* [Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889)].
40	+ 0·0220	+ 0·06	2·79	2·73	2·71	— 0·02	— 0·0073	
50	+ 0·0621	+ 0·30	5·13	4·83	4·85	+ 0·02	+ 0·0041	
60	— 0·0024	— 0·02	8·22	8·24	8·32	+ 0·08	+ 0·0096	
70	— 0·0081	— 0·11	13·46	13·57	13·71	+ 0·14	+ 0·0103	
80	— 0·0051	— 0·11	21·53	21·64	21·83	+ 0·19	+ 0·0088	
90	— 0·0113	— 0·38	33·12	33·50	33·70	+ 0·20	+ 0·0060	
100	— 0·0064	— 0·32	50·12	50·44	50·57	+ 0·13	+ 0·0026	
110	— 0·0057	— 0·42	73·62	74·04	73·99	— 0·05	— 0·0007	
120	— 0·0024	— 0·26	105·90	106·16	105·80	— 0·36	— 0·0034	
130	— 0·0098	— 1·46	147·50	148·96	148·09	— 0·87	— 0·0059	
140	— 0·0014	— 0·29	204·60	204·89	203·40	— 1·49	— 0·0073	
150	— 0·0025	— 0·70	276·00	276·70	274·51	— 2·19	— 0·0079	
160	± 0·0000	± 0·00	367·43	367·43	364·59	— 2·84	— 0·0077	
170	— 0·0012	— 0·60	479·80	480·40	477·10	— 3·30	— 0·0069	

$T-273$	*Nernst* $\frac{\Delta p}{p}$	*Nernst* Δp in mm	*Nernst* p ber. in mm	p beob. in mm	*Cederberg* p ber. in mm	*Cederberg* Δp in mm	*Cederberg* $\frac{\Delta p}{p}$	Bemerkungen
180°	— 0·0019	— 1·16	618·10	619·26	615·89	— 3·37	— 0·0054	
190	— 0·0001	— 0·08	787·80	787·88	784·53	— 3·35	— 0·0042	
200	— 0·0056	— 5·60	984·00	990·60	989·10	— 1·50	— 0·0015	
210	— 0·0151	— 18·6	1213·4	1232·0	1232·7	+ 0·7	+ 0·0005	

Tabelle 7.

Toluol.

$T-273$	*Nernst* $\frac{\Delta p}{p}$	*Nernst* Δp in mm	*Nernst* p ber. in mm	p beob. in mm	*Cederberg* p ber. in mm	*Cederberg* Δp in mm	*Cederberg* $\frac{\Delta p}{p}$	Bemerkungen
25·8°	+ 0·0223	+ 0·67	30·67	30·00	30·00	± 0·00	± 0·0000	Die Dampfdrucke nach *Kahlbaum* [Zeitschrift f. physik. Chemie **26,** 603 (1898)].
28·8	+ 0·0034	+ 0·12	35·12	35·00	34·82	— 0·18	— 0·0051	
31·6	+ 0·0108	+ 0·43	40·43	40·00	39·89	— 0·11	— 0·0027	
34·0	+ 0·0129	+ 0·58	45·58	45·00	44·73	— 0·27	— 0·0060	
36·3	+ 0·0152	+ 0·76	50·76	50·00	49·82	— 0·18	— 0·0036	
45·2	+ 0·0175	+ 1·31	76·31	75·00	74·40	— 0·60	— 0·0080	
51·8	+ 0·0148	+ 1·48	101·48	100·00	98·61	— 1·39	— 0·0139	
62·0	+ 0·0226	+ 3·39	153·39	150·00	148·83	— 1·17	— 0·0078	
69·6	+ 0·0223	+ 4·46	204·46	200·00	198·76	— 1·24	— 0·0062	
75·9	+ 0·0260	+ 6·51	256·51	250·00	250·00	± 0·00	± 0·0000	
80·9	+ 0·0157	+ 4·72	304·72	300·00	298·04	— 1·96	— 0·0065	
85·5	+ 0·0146	+ 5·14	355·14	350·00	348·69	— 1·31	— 0·0037	
89·7	+ 0·0166	+ 6·63	406·63	400·00	400·90	+ 0·90	+ 0·0022	
93·2	+ 0·0083	+ 3·73	453·73	450·00	449·17	— 0·83	— 0·0018	
96·5	+ 0·0038	+ 1·88	501·88	500·00	498·90	— 1·10	— 0·0022	
99·4	— 0·0052	— 2·86	547·14	550·00	546·24	— 3·76	— 0·0068	
102·5	— 0·0015	— 0·90	599·10	600·00	600·78	+ 0·78	— 0·0013	
105·3	— 0·0014	— 0·92	649·08	650·00	653·78	+ 3·78	+ 0·0058	
107·8	— 0·0053	— 3·69	696·31	700·00	704·24	+ 4·24	+ 0·0060	
110·4	— 0·0158	— 12·00	748·00	760·00	760·00	± 0·00	± 0·0000	

Tabelle 8.

Äthylformiat.

$T-273$	*Nernst* $\frac{\Delta p}{p}$	*Nernst* Δp in mm	*Nernst* p ber. in mm	p beob. in mm	*Cederberg* p ber. in mm	*Cederberg* Δp in mm	*Cederberg* $\frac{\Delta p}{p}$	Bemerkungen
— 20°	— 0·0164	— 0·37	22·13	22·50	22·40	— 0·10	— 0·0045	Die Dampfdrucke nach *Young* u. *Thomas* [Journ. Chem. Soc. **63,** 1191 (1893)].
— 10	— 0·0022	— 0·09	41·41	41·50	41·50	± 0·00	± 0·0000	
0	+ 0·0065	+ 0·47	72·92	72·45	72·66	+ 0·21	+ 0·0029	
10	+ 0·0130	+ 1·57	121·92	120·35	121·26	+ 0·91	+ 0·0076	
20	+ 0·0124	+ 2·4	194·9	192·5	194·0	+ 1·5	+ 0·0078	
30	+ 0·0081	+ 2·4	299·9	297·5	299·2	+ 1·7	+ 0·0057	
40	— 0·0011	— 0·5	446·2	446·7	446·7	± 0·00	± 0·0000	
50	— 0·0068	— 4·4	645·0	649·4	647·7	— 1·7	— 0·0026	
60	— 0·0086	— 7·9	909·7	917·6	915·2	— 2·4	— 0·0026	
70	— 0·0084	— 10·6	1255·4	1266·0	1263·5	— 2·5	— 0·0020	
80	— 0·0057	— 9·7	1700·3	1710·0	1708·1	— 1·9	— 0·0011	
90	+ 0·0000	+ 0·1	2266·1	2266·0	2266·0	± 0·0	± 0·0000	
100	+ 0·0096	+ 28·2	2978·2	2950·0	2954·8	+ 4·8	+ 0·0016	
110	+ 0·0228	+ 86·0	3867·0	3781·0	3793·0	+ 12·0	+ 0·0032	
120	+ 0·0402	+ 192	4970	4778	4800	+ 22·0	+ 0·0046	
130	+ 0·0625	+ 372	6332	5960	5996	+ 36·0	+ 0·0060	
140	+ 0·0895	+ 657	8005	7348	7400	+ 52·0	+ 0·0071	
150	+ 0·1208	+ 1092	10056	8964	9333	+ 69·0	+ 0·0077	
160	+ 0·1585	+ 1730	12560	10830	10914	+ 84·0	+ 0·0078	

Tabelle 9.

Äthyläther.

$T - 273$	Nernst			p beob. in mm	Cederberg			Bemerkungen
	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp in mm	p ber. in mm		p ber. in mm	Δp in mm	$\frac{\Delta p}{p}$	
− 20°	− 0·0046	− 0·29	62·70	62·99	64·45	+ 1·46	+ 0·0232	Die Dampfdrucke nach *Ramsay* und *Young* (Phil. Trans. **178**, A., 57 (1887)).
− 10	− 0·0078	− 0·87	110·94	111·81	112·04	+ 0·23	+ 0·0021	
0	+ 0·0004	+ 0·08	184·98	184·90	184·79	− 0·11	− 0·0006	
10	+ 0·0050	+ 1·46	293·24	291·78	291·36	− 0·42	− 0·0014	
20	+ 0·0065	+ 2·87	445·23	442·36	441·80	− 0·56	− 0·0013	
30	+ 0·0059	+ 3·84	651·76	647·92	647·53	− 0·39	− 0·0006	
40	+ 0·0039	+ 3·59	924·77	921·18	921·11	− 0·07	− 0·0001	
50	+ 0·0010	+ 1·30	1277·41	1276·11	1276·20	+ 0·09	+ 0·0001	
60	− 0·0015	− 2·60	1725·53	1728·13	1727·10	− 1·03	− 0·0006	
70	− 0·0035	− 8·01	2285·90	2293·91	2288·80	− 5·11	− 0·0022	
80	− 0·0041	− 12·26	2979·14	2991·40	2976·80	− 14·60	− 0·0049	
90	− 0·0026	− 10·05	3829·66	3839·71	3806·40	− 33·31	− 0·0087	
100	+ 0·0015	+ 7·22	4866·23	4859·01	4793·10	− 65·91	− 0·0135	
110	+ 0·0089	+ 53·91	6124·29	6070·38	5952·50	− 117·88	− 0·0194	
120	+ 0·0201	+ 150·69	7646·42	7495·73	7299·10	− 196·63	− 0·0262	
130	+ 0·0358	+ 327·94	9485·36	9157·42	8847·30	− 310·12	− 0·0338	
140	+ 0·0565	+ 625·8	11704·0	11078·2	10611·0	− 467·20	− 0·0420	

3. Resultate der Prüfung.

Durch Betrachtung des vorstehend mitgeteilten Zahlenmaterials wird die auffallende Verbesserung, die erreicht worden ist, sofort ersichtlich. Betrachtet man zunächst die zwischen 0 und 100° liegenden Dampfdruckberechnungen, so sieht man, dass die Abweichungen von der Formel (11) nur in einzelnen Fällen 1 % überschreiten, während dies bei der Nernstschen Formel gar nicht ungewöhnlich ist. Noch entschiedener wird jedoch die Überlegenheit der erstern bei Temperaturen über 100°. Die Werte von $\Delta p (N)$, also die sich auf die Formel von Nernst beziehenden Abweichungen, steigen ganz allgemein bei höhern Temperaturen sehr rapide an und betragen alsbald 10 bis 20 %, während Gleichung (11) bis zu sehr hohen Drucken immerhin noch brauchbare Resultate liefert. Von dem Grade der Leistungsfähigkeit der letztgenannten bei Extrapolationen gegen die kritische Temperatur hin geben die nachfolgenden für Benzol und Wasser berechneten Tabellen eine ungefähre Vorstellung.

Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, übersteigen die Abweichungen 1 % erst bei einer Temperatur von 240°, während dies bei der Nernstschen Formel schon bei 100° der Fall ist. Bei noch höhern Tempe-

raturen zeigen sich indessen erhebliche Abweichungen, so dass sich die Formel nur bis zu Drucken von etwa 20 Atm. anwenden lässt.

Tabelle 10.

Benzol.

$T-273$	p (beob.)[1] in mm	p (ber.) in mm
170°	6374·1	6394·8
180	7625·2	7648·9
190	9049·4	9071·1
200	10663	10672
210	12482	12463
220	14526	14453
230	16815	16654
240	19369	19074

Tabelle 11.

Wasser.

$T-273$	p (beob.)[2] in mm	p (ber.) in mm
200°	11647	12012
250	29771 (29951)	31223
300	64292 (67620)	67968
350	123656 (126924)	129648
$374 = \vartheta_0$	164933	170277

Die Abweichungen beim Wasser übersteigen bei den hohen Temperaturen allerdings die Beobachtungsfehler; doch gestattet die Formel eine Berechnung des kritischen Drucks mit einer Annäherung von etwa 3%, ein jedenfalls beachtenswertes Resultat.

Beim Äthyläther tritt jedoch merkwürdigerweise im Intervalle 80 bis 120° eine nicht unbeträchtliche Verschlechterung ein, was um so auffälliger ist, als gerade dieselbe Erscheinung auch bei der Prüfung der Boseschen Formel zum Vorschein kommt.

Was schliesslich die Anwendbarkeit der Formel (11) bei Extrapolationen bis zu tiefen Temperaturen anlangt, so steht hier ein gutes Beobachtungsmaterial zur Verfügung. Für Brom- und Jodbenzol z. B. hat Rolla[3]) Dampfdrucke von der Grössenordnung 0·01—0·2 mm *Hg* bestimmt. Ein Versuch, diese sehr kleinen Drucke zu berechnen, liefert jedoch ein nicht sehr günstiges Resultat, wenigstens nicht unter Benutzung der für Fluorbenzol ermittelten Konstanten, und es scheint somit, als ob bei tiefen Temperaturen die Nernstsche Formel den Vor-

[1]) Nach Young (loc. cit. Tab. 3, Bemerkungen).

[2]) Holborn u. Baumann, Ann. d. Phys. [4] **31**, 945 (1910). Die in Klammern verzeichneten Werte nach den Messungen von Battelli.

[3]) Loc. cit.

zug verdient. Beim Toluol liegen indessen Beobachtungen von Barker[1]) vor, welche sich befriedigend durch beide Formeln darstellen lassen, wie die folgende kleine Tabelle zeigt:

Tabelle 12.
Toluol.

$T - 273$	p (beob.) in mm	p (ber.) in mm *Nernst*	p (ber.) in mm *Cederberg*
14·8	16·80	16·99	16·87
0	6·86	7·02	7·16
— 21	1·607	1·612	1·745
— 78	0·0058	0·0050	0·0060

Es mag noch ausdrücklich betont werden, dass die vorangehende Prüfung durchaus eine vorläufige ist und demnach nur ein annäherndes Mass der zu erreichenden Genauigkeit liefern kann. Eine exaktere Prüfung an einer möglichst grossen Anzahl von Substanzen unter Zuhilfenahme der Ausgleichsrechnung bei der Berechnung der Konstanten wäre fraglos vom grössten Interesse, und es scheint mir in hohem Grade wahrscheinlich, dass ein eingehenderes Studium des systematischen Gangs der Abweichungen eine weitere Ausgestaltung der Formel ergeben wird. Ich habe auch die Absicht, diesen Gegenstand in einer grössern Arbeit näher zu behandeln.

[1]) Loc. cit.

Norrköping, Juli 1911.

Zur Kinetik der Ammoniumsalze.

Von

Hans von Halban.

(Eingegangen am 14. 7. 11.)

Seit der ausführlichen Veröffentlichung meiner Untersuchungen über die Kinetik der Sulfonium- und Ammoniumsalze[1]) sind mehrere Mitteilungen von Wedekind und Paschke über diesen Gegenstand erschienen, welche in einigen Punkten der Aufklärung bedürfen.

Wedekind hatte ursprünglich die Meinung vertreten, dass der Zerfall von Ammoniumsalzen „nur von Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante bewirkt wird, Solvenzien mit hoher Dielektrizitätskonstante rufen ausschliesslich elektrolytische Dissociation hervor“[2]).

Nun hatte ich bei der Verfolgung des Zerfalls des Triäthylsulfinbromids in zwölf Lösungsmitteln[3]) gefunden, dass in diesem Fall der Zerfall nicht nur auch in Lösungsmitteln von hoher Dielektrizitätskonstante erfolgt, sondern dass zwischen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und Zerfallsgeschwindigkeit keinerlei Beziehung besteht.

Dagegen hatte sich ergeben, dass die untersuchten Lösungsmittel in zwei scharf getrennte Gruppen zerfielen: solche mit und solche ohne Hydroxylgruppe. In erstern ist die Geschwindigkeit weit geringer als in letztern[4]).

Von den Ammoniumsalzen war bereits bekannt, dass die meisten in den Alkoholen bei „gewöhnlicher Temperatur“ überhaupt nicht messbar zerfallen. Um zu zeigen, dass auch im übrigen analoge Beziehungen bestehen wie bei dem Sulfinsalz, hatte ich auch mit einem Ammoniumsalz, dem Parabromphenyldimethylallylammoniumbromid, einige Mes-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909); vgl. Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

[2]) Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge XIV. 5, 206 (1909); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2659 (1908).

[3]) Ausser den in der zitierten Publikation erwähnten finden sich in der Habilitationsschrift noch Versuche in Nitromethan und Acetessigester.

[4]) Zu einem ganz ähnlichen Resultat ist kürzlich O. Dimroth gelangt. Lieb. Ann. **377**, 127 (1910).

sungen in typischen Lösungsmitteln ausgeführt, welche zusammen mit den schon vorliegenden Daten zeigten, dass auch hier von einem Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und Zerfallsgeschwindigkeit keine Rede sein kann. So hatte sich z. B. ergeben, dass der Zerfall in Tetrachloräthan und Nitrobenzol praktisch gleich schnell erfolgt, ganz wie bei dem Sulfinsalz. In Aceton war die Geschwindigkeit sogar noch grösser als in Tetrachloräthan.

Ich glaubte, durch diese Resultate die erwähnte Beziehung für diesen Typus von Reaktionen endgültig widerlegt zu haben. Zum mindesten aber durfte ich erwarten, dass niemand sie nochmals vertreten würde, ohne sich mit meinen Ergebnissen auseinanderzusetzen und ihnen neues und gleichwertiges Material entgegenzustellen.

In ihrer letzten Publikation[1]) äussern sich nun Wedekind und Paschke über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Propylmethylbenzylphenylammoniumbromids wie folgt: „Ein gewisser Parallelismus mit der Dissociationskraft der Lösung ist in diesem Falle also unverkennbar, eine direkte Beziehung zur Dielektrizitätskonstante der Medien bei derartigen Wirkungen wird zwar neuerdings bestritten, indessen steht die Existenz zweier ziemlich scharf voneinander getrennten Gruppen von Lösungsmitteln, die sich durch ihre Dissociationskraft voneinander unterscheiden, in dem von uns untersuchten Falle fest.“

Worauf stützt sich nun diese Behauptung? Die Verf. haben die Zerfallsgeschwindigkeit des erwähnten Salzes in Chloroform und in Gemischen von Chloroform mit je 20 °/₀ Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol gemessen und gefunden, dass der Zusatz der drei letztgenannten Lösungsmittel die Geschwindigkeit herabsetzt, der Zusatz der beiden andern die Geschwindigkeit teils nicht beeinflusst, teils erhöht.

Da nun, was die Verfasser übersehen haben, die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmittelgemischen meist keine lineare Funktion der Zusammensetzung des Gemisches ist, sondern häufig sehr ausgesprochene Maxima oder Minima aufweist[2]), ist es völlig unstatthaft, aus diesen Messungen Schlüsse auf die reinen Lösungsmittel zu ziehen, wie es die Verfasser mit den oben zitierten Sätzen und durch die Behauptung tun, dass „Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol dem Zerfall der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1406 (1911).

[2]) Vgl. Hemptinne und Bekaert, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 236 (1899); Herz und Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3816 (1906); **40**, 2898 (1907); Tubandt, Lieb. Ann. **354**, 259 (1907).

Salzmolekeln entgegenwirken, . . . während die übrigen Solvenzien den Vorgang begünstigen, also selbst spaltend wirken." Die Verfasser behaupten also, dass Aceton selbst nicht „spaltend wirkt", trotzdem durch meine Versuche mit dem Sulfin- und einem Ammoniumsalz das Gegenteil bewiesen ist! Ausserdem ist der einzige Versuch, der meinen Ergebnissen scheinbar widerspricht, der mit Acetonzusatz ausgeführte. Denn dieses ist das einzige hydroxylfreie Lösungsmittel von „grosser Dissociationskraft." Dieser Versuch (bei dem übrigens nur eine Ablesung ausser der Anfangsablesung gemacht wurde!) bildet also das ganze Material, mittels dessen die Verf. die von mir so ausführlich widerlegte Beziehung „festgestellt" haben.

Ich könnte also, da die einzigen einwandfreien, d. h. in reinen Lösungsmitteln ausgeführten Versuche eindeutig gegen die erwähnte Beziehung sprechen, über die von Wedekind und Paschke aufgestellte Behauptung hinweggehen. Da ich jedoch besondern Wert darauf lege, dass in diese Frage, welche von sehr allgemeiner Bedeutung ist[1]), nicht von neuem Verwirrung gebracht wird, habe ich noch einige Versuche mit dem von Wedekind und Paschke verwendeten Salz angestellt.

Die Untersuchung des Zerfalls in reinem Aceton und Nitrobenzol wird durch die äusserst geringe Löslichkeit des Salzes in diesen Lösungsmitteln sehr erschwert. Ich verfuhr so, dass ich die angegebene Menge der Lösung in einen Scheidetrichter fliessen liess, in dem sich Petroläther befand, mehrmals mit wenig Wasser ausschüttelte und die wässerige Lösung mit 0·01-norm. Silbernitrat und Rhodan titrierte, wobei enge, in 0·01 ccm geteilte Büretten verwendet wurden.

In allen andern Fällen wurden 0·02-norm. Lösungen zur Titration und Äther zur Trennung verwendet, wie in meinen Versuchen mit dem Sulfinsalz. Diese Methode hat übrigens vor der von Paschke angewendeten — direktes Ausschütteln der chloroformischen Lösung — den grossen Vorteil, dass der Zusatz von Äther, bzw. Petroläther, in denen die Salze praktisch unlöslich sind, die Verteilung so verschiebt, dass sehr kleine Wassermengen genügen, während Paschke mehrmals mit je 125 ccm Wasser ausschüttelte, wodurch die Titration gewiss viel ungenauer wird.

In allen Tabellen bedeutet „ccm" die Zahl der entnommenen ccm-Lösung, „c" die der verbrauchten Silberlösung, k die Konstante erster Ordnung.

---

[1]) Vgl. ausser der in meinen oben zitierten Abhandlungen zusammengestellten Literatur die inzwischen erschienene Arbeit von O. Dimroth, Lieb. Ann. **377**, 127 (1910).

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte wie bei meinen Versuchen mit dem Sulfinsalz.

Messungen mit $C_6H_5N(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)Br$ bei 35°.

Tabelle 1.

In Chloroform.

t'	ccm	c	$k \cdot 10^3$
0	5	5·87	—
126	5	3·90	14
309	10	4·05	15
429	15	3·80	16

Tabelle 2.

In Chloroform mit 20% Aceton.

t'	ccm	c	$k \cdot 10^3$
0	5	5·58	—
174	5	4·02	8·2
309	10	6·35	7·9
406	10	5·25	8·0
509	15	6·58	8·0

Tabelle 3.

In Aceton.

t'	ccm	c	$k \cdot 10^3$
0	20	1·58	—
220	30	1·12	15
Wiederholung			
0	20	1·59	—
228	35	1·46	13
		Mittel	14

Tabelle 4.

In Nitrobenzol.

t'	ccm	c	$k \cdot 10^3$
0	20	5·08	—
252	20	2·31	14
Wiederholung			
0	20	5·35	—
242	20	2·58	13
		Mittel	13

Tabelle 5.

In Tetrachloräthan.

Je 5 ccm.

t'	c	$k \cdot 10^3$
0	10·57	—
50	8·60	18
102	6·83	19
146	5·73	18
201	4·54	18
	Mittel	18

Die Geschwindigkeitskonstante ist also tatsächlich in dem Gemisch von Chloroform mit 20% Aceton kleiner als in jedem der beiden reinen Lösungsmittel[1])!

Wie man ferner aus diesen Versuchen sieht, ist auch hier die Geschwindigkeit in Chloroform, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Aceton von einer Grössenordnung, ganz wie bei den früher von mir untersuchten Salzen, und wenn man dieses Ergebnis mit der Tatsache zu-

[1]) Die absoluten Werte der Konstanten sind bei mir stets höher als bei Wedekind. Worauf das beruht, vermag ich nicht zu sagen, da ich aber stets meine Versuche untereinander vergleiche, ist diese Differenz irrelevant.

sammenhält, dass in Alkoholen, wo bisher kein Zerfall dieses Salzes nachgewiesen werden konnte, die Zerfallsgeschwindigkeit wahrscheinlich analog wie bei dem Sulfinsalz um zwei Zehnerpotenzen kleiner ist, wird man zugeben, dass die Behauptungen von Wedekind und Paschke mit den Tatsachen völlig im Widerspruch stehen, dass also auch hier die *OH*-Gruppe das Massgebende ist, und Aceton ebenso „spaltend" wirkt wie Chloroform.

Wie ich bereits hervorgehoben habe[1]), werden die beiden Gruppen in sich noch gleichförmiger, und ihre Trennung tritt noch schärfer hervor, wenn man nicht die direkt gemessenen, sondern die „wahren" Geschwindigkeitskonstanten in Betracht zieht, also sowohl die Polymerisation als die elektrolytische Dissociation berücksichtigt. Die Konstante für Tetrachloräthan bleibt dann unverändert (siehe unten S. 728), die in Chloroform wird unter Berücksichtigung der Polymerisation[2]) ebenso gross oder etwas grösser als diejenige in Tetrachloräthan, und die Konstanten für Aceton und Nitrobenzol werden bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation ebenfalls etwa so gross wie in Tetrachloräthan[3]).

Dagegen ist es völlig verfehlt, wenn Wedekind und Paschke versuchen, den Unterschied zwischen den Zerfallsgeschwindigkeiten in Chloroform einer-, den Alkoholen und Gemischen dieser mit Chloroform anderseits auf die in den letztern stattfindende elektrolytische Dissociation zurückzuführen. Denn wenn diese Auffassung richtig wäre, müsste einerseits die Zerfallsgeschwindigkeit in reinem Äthylalkohol, für den sich aus Paschkes Messungen[4]) in $^1/_{16}$-norm. Lösung ein Dissociationsgrad von etwa 45% ergibt, bei dieser Konzentration etwa halb so gross sein als in Chloroform, und anderseits müsste in einem Gemisch von Chloroform mit 20% Methylalkohol, wo die Zerfallsgeschwindigkeit etwa zehnmal so klein ist als in reinem Chloroform, das Salz zu etwa 90% elektrolytisch dissociiert sein!

Es ist eben auch die „wahre" Geschwindigkeit in den Alkoholen weit geringer als in den *OH*-freien Lösungsmitteln.

Ein anderer Punkt, der der Aufklärung bedarf, ist der von Wede-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 165 (1909).

[2]) Vgl. E. Wedekind u. F. Paschke, Zeitschr. f. physik. Chem **73**, 118 (1910).

[3]) Man kann nicht aus den Verdünnungen mit Sicherheit auf sehr weitgehende elektrolytische Dissociation schliessen, vielmehr ist zu berücksichtigen, dass es sich um nahezu gesättigte Lösungen handelt. Vgl. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 708 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 125 (1910).

kind und Paschke beobachtete Einfluss „gleichioniger Salze" auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Wedekind und Paschke[1]) schreiben hierüber: „Der Dissociationsgrad der Doppelmolekel des *d*-Propylbenzylmethylphenylammoniumjodids[2]) wird durch Anwesenheit des entsprechenden Nitrats, welches also das Kation mit diesem gemeinschaftlich hat, aber nicht spontan zerfällt, stark zurückgedrängt, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist."

Die angeführten Tabellen zeigen, dass die — in diesem Falle polarimetrisch gemessene — Zerfallsgeschwindigkeit des *d*-Jodids durch Zusatz von inaktivem Nitrat (die Lösung war 1% an Nitrat, ½% an Jodid) auf etwa den elften Teil herabgesetzt wird.

Die Verfasser sind also der Meinung, dass die Konzentration der einfachen Mole des Jodids durch Zusatz des Nitrats auf etwa den elften Teil herabgesetzt wird! Nun ist ohne weiteres klar, dass diese Auffassung ganz unrichtig ist. Die durch ein gleichioniges Salz bewirkte Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation hat zwar auch eine Zurückdrängung der Dissociation der Doppelmole zur Folge, aber die absolute Konzentration der einfachen Mole des Jodids kann dadurch nur erhöht werden, denn sie ist proportional dem Produkt aus Jodion und Ammoniumion. Der Effekt der Zufügung eines gleichionigen Salzes könnte also qualitativ keine Herabsetzung der Zerfallsgeschwindigkeit, sondern nur eine Erhöhung derselben sein, ganz abgesehen davon, dass ein derartiger Effekt bei der äusserst geringen elektrolytischen Dissociation in derartigen Lösungsmitteln quantitativ viel zu gering wäre, um sich bemerkbar zu machen.

Man muss sich also nach einer andern Erklärung für die beobachtete Erscheinung umsehen. Und eine solche ergibt sich zunächst daraus, dass die Verfasser polarimetrisch gemessen und inaktives Nitrat zugefügt haben. Zum Verständnis des Folgenden sei daran erinnert, dass aktives und inaktives Jodid gleich schnell zerfallen, das Nitrat überhaupt nicht.

Fügt man nun zu der Lösung des *d*-Jodids *r*-Nitrat, also eine Mischung äquivalenter Mengen *d*- und *l*-Nitrat, dann werden sich J und NO_3 auf die *d*- und *l*-Ammoniumgruppen im Verhältnis von deren molaren Mengen verteilen, und man hat dann in der Lösung: *d*- und *l*-Jodid, *d*- und *l*-Nitrat, und zwar die *d*-Salze im Überschuss oder, mit andern Worten: *d*- und *r*-Jodid und *d*- und *r*-Nitrat. Für die Ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 124 (1910).

[2]) Im Original steht irrtümlich „ . . bromides".

schwindigkeit der Drehungsabnahme kommt aber nur das überschüssige d-Jodid in Betracht, sie wird also durch den Nitratzusatz herabgesetzt.

Der so entstehende Effekt lässt sich nun leicht berechnen.

Da der Zerfall des Jodids eine Reaktion erster Ordnung ist (wenn man von der durch die teilweise Polymerisation bedingten Abweichung absieht), also in gleichen Zeiten gleiche Bruchteile zerfallen, verhalten sich die Zahlen der in jedem Zeitteilchen zerfallenden d- und l-Jodidmole wie die Zahlen der gerade vorhandenen d- und l-Jodidmole. Letztere aber verhalten sich nach der oben angestellten Überlegung wie die Zahlen der vorhandenen d- und l-Ammoniumreste. Es verhalten sich also schliesslich die Zahlen der nach irgend einer Zeit zerfallenen d- und l-Jodidmole wie die der ursprünglich vorhandenen d- und l-Ammoniumreste. Das Verhältnis der d- und l-Ammoniumreste bleibt also konstant. (Daraus ergibt sich übrigens, dass hier, wenn man von der Rückbildung absieht, die Reaktion auch bei praktisch vollständigem Zerfall des Jodids nicht zur Drehung Null führt, sondern schliesslich d- und l-Nitrat in dem erwähnten Verhältnis übrig bleiben.) Bezeichnen wir nun die Zahl der ursprünglich vorhandenen Mole des d-Jodids mit J, die der Nitratmole mit N, so ist das Verhältnis der Zahl der d-Ammoniumreste zu derjenigen der l-Ammoniumreste $\left(J+\frac{N}{2}\right):\frac{N}{2}$, da N Nitratmolen je $\frac{N}{2}$ Mole d-, bzw. l-Nitrat entsprechen.

Nun haben Wedekind und Paschke dem Gewicht nach doppelt soviel Nitrat als Jodid zugesetzt. Da die Molargewichte des Nitrats und Jodids 302, bzw. 367 sind, ist, wenn wir der Übersichtlichkeit halber $J = 100$ setzen, $N = 242$. Die Verfasser haben bei dem Versuch mit Nitratzusatz nach 165′ abgelesen. Wird nun die Zerfallsgeschwindigkeit durch den Zusatz nicht beeinflusst, dann kann man aus dem Versuch ohne Zusatz berechnen, wieviel Jodid in dieser Zeit zerfallen ist. Die Verfasser finden ohne Zusatz (sie haben bei jedem Versuch nur eine Ablesung ausser der Anfangsablesung gemacht!) $k = 0{\cdot}0065$. Daraus ergibt sich für 165′ ein Zerfall von 91%. Es sind also von den ursprünglich vorhandenen 100 Jodidmolen 91 durch Zerfall verschwunden. Diese müssen sich nun auf die d- und l-Reste im Verhältnis $\left(J+\frac{N}{2}\right):\frac{N}{2}$ verteilen, also im Verhältnis 221 : 121. Es ergibt sich also, dass rund 59 d-Reste und 32 l-Reste verschwunden sind, so dass noch $221 - 59 = 162$ d- und $121 - 32 = 89$ l-Reste vorhanden

sind. Während also ursprünglich 100 überschüssige *d*-Reste vorhanden waren, sind es nun nur noch 73. Und da die Drehung der Zahl der überschüssigen *d*-Reste proportional ist (wenn man, was mit genügender Annäherung der Fall zu sein scheint, annimmt, dass Nitrat und Jodid gleich stark drehen), ergibt sich, dass die Drehung um 27% abgenommen haben muss, während in derselben Zeit der Jodtiter um 91% abgenommen hat! Nun haben die Verfasser eine Abnahme der Drehung von rund 20% beobachtet. Wenn also keine Versuchsfehler vorliegen, treffen die hier gemachten Voraussetzungen nicht quantitativ zu. Unter diesen Voraussetzungen befindet sich auch die, dass die Zerfallsgeschwindigkeit durch den Zusatz nicht beeinflusst wird. Die Diskrepanz wäre also erklärt, wenn der Zusatz auch auf die Zerfallsgeschwindigkeit selbst einen natürlich viel kleinern Einfluss ausübt.

Ich habe nun diese Folgerung geprüft und gefunden, dass die Zerfallsgeschwindigkeit tatsächlich durch den Zusatz des Nitrats erniedrigt wird. Wie man aus den folgenden Tabellen ersieht, ist dieser Einfluss relativ um so grösser, je weiter die Reaktion fortschreitet, weil der Zusatz auch den steigenden Gang der „Konstanten" aufhebt[1]).

Tabelle 6.

$C_6H_5N(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)J$ in Chloroform bei 35°.

0·25 g Jodid auf 50 ccm. Je 10 ccm.

I			II		
t'	c	$k \cdot 10^3$	t'	c	$k \cdot 10^3$
0	6·29	—	0	7·10	—
16 ½	4·62	8·1	13	5·62	7·8
32	3·31	8·7	30 ½	4·04	8·0
49	2·20	9·3	54	2·30	8·3

Tabelle 7.

Dasselbe mit Zusatz von 0·5 g des Nitrats derselben Base.

I			II		
t'	c	$k \cdot 10^3$	t'	c	$k \cdot 10^3$
0	6·92	—	0	6·42	—
14 ½	5·78	5·4	17 ½	5·07	5·7
30 ½	4·76	5·3	37	3·98	5·6
59 ½	3·16	5·7	62	2·90	5·6

Ich habe die Versuche nicht bis zu so starkem Zerfall getrieben, als dem Versuch von Wedekind und Paschke mit Nitratzusatz entspricht, weil dann die Versuchsfehler sehr gross werden. Man sieht, dass der Zeit von 165′ eine Herabsetzung der „Konstanten" der Zerfalls-

[1]) Bezüglich der absoluten Werte der Konstanten vgl. die Anmerkung auf S. 722.

geschwindigkeit um etwa 40 bis 45% entspräche. Das ist, wie man sich durch Einsetzen überzeugen kann, etwa der zu erwartende Effekt (z. B. entspräche einem um 43% herabgesetzten Wert der Zerfallsgeschwindigkeit eine Abnahme der Drehung in 165′ um 21%. Eine ganz exakte Prüfung ist nicht möglich, weil die ganze Änderung der Drehung mit Nitratzusatz bei Wedekind und Paschke nur 0·1° beträgt.

Damit ist also bewiesen, dass sich der von Wedekind und Paschke beobachtete Effekt aus zwei Faktoren zusammensetzt, deren einer a priori zu erwarten, deren zweiter experimentell nachzuweisen war.

Über diesen zweiten Faktor habe ich noch einige Versuche angestellt, bei denen ich mich des leichter zugänglichen Benzyldiäthylphenylammoniumjodids bediente.

Wie die folgenden Tabellen zeigen, tritt hier derselbe Effekt ein.

Tabelle 8.

$C_6H_5N(C_2H_5)_2C_7H_7J$ in Chloroform bei 35°.

Je 5 ccm.

Ohne Zusatz.			Mit der äqu. Menge Nitrat.		
t'	c	$k.10^3$	t'	c	$k.10^3$
0	9·22	—	0	9·10	—
17	6·10	10·5	15	7·00	7·6
34	3·68	11·7	36	4·84	7·6
60	2·96[1]	13·2	69	2·60	7·9

Ich habe nun auch in Tetrachloräthan Versuche angestellt. Dieses Lösungsmittel unterscheidet sich merkwürdigerweise von Chloroform dadurch[2], dass in ihm die Konstanten keinen merklichen Gang zeigen. Es scheinen die Ammonium- und Sulfinsalze also in Tetrachloräthan nicht oder nur sehr schwach polymerisiert zu sein. Um mich davon noch genauer zu überzeugen, habe ich zwei Versuche mit verschiedener Anfangskonzentration angestellt.

Tabelle 9.

In Tetrachloräthan. Bei 25°.

Je 5 ccm.			Je 10 ccm.		
t'	c	$k.10^3$	t'	c	$k.10^3$
0	13·37	—	0	8·90	—
22	11·97	2·18	24	7·64	2·25
44	10·88	2·03	50	6·84	2·29
71	9·55	2·06	80	5·88	2·25
101	8·25	2·08	120	4·70	2·31
133	7·11	2·06		Mittel	2·28
	Mittel	2·08			

[1]) Hier wurden 10 ccm entnommen.

[2]) Vgl. H. v. Halban Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2419 (1908); Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 129 (1909).

Wie man sieht, ist die Konstante, obwohl bei dem einen Versuch die Konzentration etwa dreimal so gross ist als bei dem andern, in beiden Fällen nur wenig verschieden. Man kann nun leicht aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Verdünnung die entsprechenden Dissociationsgrade der Doppelmole berechnen[1]). Wenn auch das Ergebnis naturgemäss keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, weil darin Quotienten von wenig verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten eingehen, genügt es doch, um den wesentlichen Unterschied zwischen Tetrachloräthan und Chloroform zu zeigen. Man erhält nämlich für die beiden oben benutzten Anfangskonzentrationen als Dissociationsgrade 86 und 94%, während sich aus dem Geschwindigkeitsversuch in Chloroform, wenn man die Konstanten intervallweise berechnet und dann auf die beim Tetrachloräthan benutzten Konzentrationen umrechnet, für diese 22, bzw. 34% ergibt. In Tetrachloräthan überwiegen also bei diesen Konzentrationen die einfachen, in Chloroform die Doppelmole[2]). Der Effekt des Nitratzusatzes ist nun in Tetrachloräthan geringer als in Chloroform, und zwar ist der Unterschied um so deutlicher, je weiter die Reaktion vorschreitet, je verdünnter also die Lösung ist.

Tabelle 10.

Mit Zusatz von 1½ Äqu. Nitrat.

Je 10 ccm.

t'	c	$k \cdot 10^3$
0	13·44	—
26	12·25	1·55
55½	10·94	1·61
94	9·35	1·67
146½	7·72	1·64
	Mittel	1·61

Schliesslich habe ich geprüft, welchen Einfluss ein nicht zerfallendes Jodid, das Methyldiäthylphenylammoniumjodid, ausübt.

Die verzögernde Wirkung dieses Salzes ist etwa gleich der des Benzyldiäthylphenylammoniumnitrats.

Sucht man nach einer Erklärung für diese Verzögerung durch andere Ammoniumsalze, so bietet sich die Annahme, dass so, wie je

[1]) Vgl. Wedekind und Paschke, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 118 (1910).

[2]) Der Berechnung der Dissociationsgrade liegt die Annahme zugrunde, dass nur einfache und Doppelmole vorkommen. Wenn diese Annahme nicht zutrifft, ändern sich die absoluten Werte der Dissociationsgrade etwas, aber die Tatsache, dass die Dissociation in Tetrachloräthan viel bedeutender ist als in Chloroform, bleibt bestehen.

Tabelle 11.

Mit Zusatz von $C_6H_5N(C_2H_5)_2CH_3J$.

Titer des Zusatzes 12·90.

t'	c	$c - 12·90$	$k . 10^3$
0	22·63	9·73	—
20	19·92	7·02	7·1
52	17·23	4·33	7·3
94	15·10	2·20	6·9

zwei Mole desselben Salzes bei der Polymerisation sich miteinander verbinden, auch je ein Mol zweier verschiedener Salze sich miteinander verbinden können[1]). Um die Verzögerung zu erklären, müsste man dann annehmen, dass die aus zwei verschiedenen Molen entstehenden Komplexe etwas beständiger sind als die Doppelmole des zerfallenden Salzes. Diese Annahme liesse sich z. B. in Bromoform durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung prüfen. Letztere müsste in Lösungen, welche zwei verschiedene Ammoniumsalze enthalten, kleiner sein, als die Summe der den einzelnen Salzen entsprechenden Effekte. Dass der steigende Gang der Konstanten nach Zusatz eines andern Salzes verschwindet, wäre so zu deuten, dass die wachsende Verdünnung des zerfallenden Salzes kompensiert wird durch den relativ immer grössern Überschuss des Zusatzes.

Die oben über den Einfluss des inaktiven Nitrats auf die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme des aktiven Jodids angestellten Überlegungen enthielten implizite die Voraussetzung, dass in derartigen Lösungsmitteln sich Ionengleichgewichte sehr rasch — wenigstens im Verhältnis zur Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids — einstellen. Diese Annahme ist zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht a priori selbstverständlich[2]). Um ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche gemacht. Es wurden äquivalente Mengen Benzyldiäthylphenylammoniumnitrat und Methyldiäthylphenylammoniumjodid zusammen aufgelöst. Da nun das letztere Salz nicht zerfällt[3]), wohl aber das Jodid des Benzyldiäthylphenylammoniums, das sich durch doppelten Umsatz bilden kann, wird sich ein solcher darin äussern, dass der Halogentiter der Lösung mit der Zeit abnimmt.

---

[1]) Von dieser Annahme haben bereits Drucker und Kassel bei Untersuchungen über die Fluidität von Flüssigkeitsgemischen Gebrauch gemacht. Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 375 (1910).

[2]) Vgl. L. Kahlenberg, Journ. of Phys. Chem. **6**, 1 (1902); D. Klein, Journ. of Phys. Chem. **15**, 1 (1911).

[3]) Vgl. E. Wedekind u. F. Paschke, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2707 (1910).

Die Geschwindigkeit der Titerabnahme wird davon abhängen, welcher Bruchteil des gesamten Jodids in Form des unbeständigen Jodids vorhanden ist (abgesehen von der Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeit des letztern durch die übrigen drei anwesenden Salze). Geht nun der doppelte Umsatz relativ langsam vor sich, dann bleibt die Konzentration des unbeständigen Jodids klein, und die Geschwindigkeit der Titerabnahme, für die dann die Geschwindigkeit des doppelten Umsatzes massgebend ist, wäre von viel kleinerer Grössenordnung als bei einer reinen Lösung des unbeständigen Jodids. Findet aber der doppelte Umsatz sehr rasch statt, so ist, wenn sich J und NO_3 auf die beiden Ammoniumreste einigermassen gleichmässig verteilen, zu erwarten, dass die anfängliche Geschwindigkeit der Titerabnahme von der Grössenordnung der Hälfte derjenigen einer Lösung des unbeständigen Jodids sein wird (bzw. etwas kleiner, wenn man die Wirkung der andern Salze berücksichtigt).

Das ist nun der Fall, wie ein Vergleich der folgenden Daten mit denen der Tabellen 6, 7, 8, 9, 10 zeigt.

Tabelle 12.

Äquivalente Mengen $C_6H_5N(C_2H_5)_2CH_3J$ und $C_6H_5N(C_2H_5)_2C_7H_7NO_3$

In Chloroform bei 35°. je 5 ccm. t'	c	In Tetrachloräthan bei 25°. t'	c
0	10·20	0	10·95
31	8·32	59	10·05
76	6·33	337	6·85
254	3·30	467	6·05

Eine lückenlose Prüfung der Frage wäre allerdings erst dann gegeben, wenn gezeigt würde, dass man, ausgehend von dem reziproken Salzpaar, dieselbe Geschwindigkeit der Titerabnahme erhält. Ich musste aber auf diesen Versuch verzichten, weil es mir nicht gelang, das Methyldiäthylphenylammoniumnitrat kristallisiert zu erhalten, und die Suche nach andern geeigneten Salzpaaren sehr zeitraubend wäre. Ich glaube, dass die erhaltenen Resultate genügen, die an sich wahrscheinliche Annahme, dass der doppelte Umsatz auch in solchen Lösungsmitteln sehr rasch erfolgt, berechtigt erscheinen zu lassen.

Derartige Versuche würden in Lösungsmitteln, wo gleichionige Salze die Zerfallsgeschwindigkeit gar nicht beeinflussen, die Möglichkeit bieten, das aus dem doppelten Umsatz hervorgehende Gleichgewicht zu bestimmen.

Schliesslich muss ich noch auf eine andere von Wedekind und Paschke aufgestellte Behauptung[1]) eingehen.

Paschke hat die Bildungsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids aus Benzylbromid und Dimethylanilin in Chloroform bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und als Temperaturkoeffizient für 10° den Wert 1·02 gefunden.

Wedekind und Paschke, die glauben, dass ein so kleiner Wert für Reaktionen dieses Typus charakteristisch sei, ziehen aus diesem Ergebnis weitgehende Schlussfolgerungen. Nun ist, was die Verfasser übersehen haben, der Temperaturkoeffizient der Ammoniumsalzbildung für einen andern Fall bereits bekannt. Hemptinne und Bekaert[2]) fanden nämlich für die Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids den Wert 1·9. Und ähnliche Werte erhielt Carrara für die Bildungsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinjodids[3]). Es ist also klar, dass das von Paschke erhaltene Resultat auf einem Irrtum beruhen muss. Diesen aufzuklären, ist um so notwendiger, als dieser Fall bereits von anderer Seite[4]) als Beispiel abnorm kleiner Temperaturabhängigkeit zitiert worden ist.

Ich habe nun die Bildungsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids in Chloroform bei 0 und 25° gemessen. In den folgenden Tabellen bedeutet A die Konzentration des Dimethylanilins, B diejenige des Benzylbromids, x die Konzentration des gebildeten Salzes in Molen pro Liter und k die Konstante zweiter Ordnung[5]).

Die Konstanten zeigen einen geringen steigenden Gang. Das beruht nicht auf Versuchsfehlern, wie ich mich durch hier nicht aufgenommene Kontrollversuche überzeugt habe. Übrigens haben Hemptinne und Bekaert dasselbe beobachtet.

Aus diesen Werten ergibt sich als Temperaturkoeffizient für 10° in Übereinstimmung mit meinem oben zitierten frühern Resultat der Wert 1·7. Da die von Wedekind und Paschke aufgestellte Behauptung also auf Versuchsfehlern beruht[6]), scheint es überflüssig, auf die

[1]) F. Paschke, Dissertation, Tübingen 1909. Wedekind und Paschke, Chemiker-Zeitung **33**, 854 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 236 (1898).

[3]) Gazz. chim. it. **24**, I, 180; II, 522. Ich erhielt für die Bildungsgeschwindigkeit des $p\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2C_7H_7Br$ den Temperaturkoeffizienten 1·7. Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 129 (1909).

[4]) H. G. Denham, Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 643 (1910).

[5]) Bezüglich der Berechnung vgl. meine oben zitierte Publikation, S. 149.

[6]) Eine der Fehlerquellen liegt klar zutage. Paschke hat bei 48° die erste

Tabelle 13.

Bildungsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids.

$A = 0.1410$. $B = 0.1040$.

Bei 0°			Bei 25°.		
t'	x	$k.10^3$	t'	x	$k.10^3$
385	0·0137	2·8	60	0·00915	11·3
443	0·0151	2·6	120	0·0170	11·3
586	0·0210	3·0	209	0·0273	11·0
734	0·0273	3·3	347	0·0396	11·7

Wiederholung.

$A = 0.1246$. $B = 0.1611$.

t'	x	$k.10^3$	t'	x	$k.10^3$
140	0·00804	3·0	30	0·00578	10·0
321	0·0174	3·1	86	0·0169	11·1
500	0·0259	3·2	168	0·0313	12·0
678	0·0333	3·2	272	0·0448	12·1
	Gesamtmittel	3·0		Gesamtmittel	11·3

theoretischen Spekulationen einzugehen, die die Verf. an ihr Resultat knüpfen.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch eine Tatsache erwähnen, die vielleicht im Zusammenhang mit der auffallenden Löslichkeit der höhern Ammoniumsalze in Chloroform, Bromoform und Tetrachloräthan Interesse verdient.

Ich habe nämlich beobachtet, dass diese Lösungsmittel mit solchen Salzen Verbindungen eingehen[1]). Löst man z. B. Benzyldiäthylphenylammoniumjodid in Chloroform und kühlt die Lösung stark ab, so scheiden sich, auch wenn die Lösung ziemlich verdünnt (etwa 0·03-norm.) ist, nach einiger Zeit Kristalle der Chloroformverbindung ab, die nun auch beim Anwärmen auf Zimmertemperatur nicht mehr in Lösung gehen. Impft man eine frische, sehr konzentrierte Lösung bei Zimmertemperatur mit diesen Kristallen, so erstarrt sie sofort zu einer Kristallmasse. Noch leichter bildet sich z. B. die Bromoformverbindung des p-$BrC_6H_4N(CH_3)_2C_7H_7Br$. In letzterem Falle habe ich mich durch Analyse davon überzeugt, dass das Salz ein Mol des Lösungsmittels

---

Titration nach 151′ ausgeführt, obwohl, wie sich aus seinen eigenen Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids ergibt, dieses Salz bei dieser Temperatur in derselben Zeit zur Hälfte zerfällt!

[1]) Kürzlich hat W. Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 883 (1911) hervorgehoben, dass es bisher nicht gelungen ist, solche Verbindungen zu erhalten.

bindet. Die Verbindung wurde mehrmals auf Ton gestrichen und dann sofort analysiert. Bei längerem Stehen geben diese Verbindungen das Bromo-, bzw. Chloroform wieder ab, die Partialdrucke scheinen relativ gross zu sein.

0·2120 g verbrauchten bei direkter Titration 18·45 ccm 0·02-norm. Silbernitratlösung. Also gefunden 13·91 % *Br* während, die Formel $p\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2C_3H_5Br + CHBr_3$ 13·95 % *Br* verlangt.

Eine weitere Untersuchung solcher Verbindungen schien mir ohne besonderes Interesse.

Zusammenfassung.

1. Die von Wedekind und Paschke aufgestellte Behauptung, dass die Lösungsmittel in bezug auf die Zerfallsgeschwindigkeit des von ihnen untersuchten Ammoniumsalzes in zwei durch ihre „dissociierende Kraft“ unterschiedene Gruppen zerfallen, ist unrichtig. Versuche mit reinen Lösungsmitteln haben ergeben, dass die Lösungsmittel sich auch hier, wie in den früher von mir untersuchten Fällen nicht nach ihrer „dissociierenden Kraft“, sondern danach gruppieren, ob sie hydroxylhaltig sind oder nicht.

2. Die von denselben Autoren beobachtete Tatsache, dass ein Zusatz inaktiven Nitrats die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme eines aktiven Jodids auf einen kleinen Bruchteil herabsetzt, beruht nicht, wie die Verfasser annehmen, auf einer entsprechenden Herabsetzung der Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids. Es liess sich theoretisch zeigen, dass nach Zusatz des inaktiven Nitrats die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Drehungsabnahme nicht mehr übereinstimmen, letztere vielmehr viel kleiner sein muss.

Experimentell wurde gezeigt, dass das Nitrat auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids nur einen verhältnismässig kleinen Einfluss hat. Auch dieser kann jedoch aus theoretischen Gründen nicht auf einer durch das gleichionige Salz bewirkten Zurückdrängung der Dissociation der Doppelmoleküle des Jodids beruhen, welche Wedekind und Paschke für die Ursache des ganzen Phänomens halten. Dagegen liess sich eine Erklärung dieses Einflusses durch die Annahme geben, dass zwei in Lösung polymerisierte Stoffe miteinander gemischte Doppelmoleküle bilden können.

3. Der doppelte Umsatz zwischen verschiedenen Salzen findet auch in Chloroform und Tetrachloräthan sehr rasch statt.

4. Der von Wedekind und Paschke beobachtete abnorm kleine Temperaturkoeffizient 1·02, welchen die Verfasser für ein Charakteristi-

kum reiner Additionsreaktionen halten, beruht auf Versuchsfehlern. Die betreffende Reaktion — Ammoniumsalzbildung — hat, wie eine Nachprüfung ergab, den in analogen Fällen schon früher beobachteten Temperaturkoeffizienten 1·7.

5. Es wurde beobachtet, dass höhere Ammoniumsalze „Kristallchloroform", bzw. Bromoform binden.

6. Ammoniumsalze sind in Tetrachloräthan im Gegensatz zu Chloroform nur sehr schwach polymerisiert.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
Juli 1911.

Über die allgemeinen Integrale der gewöhnlichen chemischen Kinetik[1]).

Von

Ferencz Jüttner.

(Eingegangen am 10. 7. 11.)

In einem homogenen System gehe die chemische Reaktion:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + \cdots$$

vor sich. Die gegebenen Anfangskonzentrationen von:

$$A_1, \quad A_2, \ldots \quad A_1', \quad A_2', \ldots$$

seien in der Form:

$$n_1 a_1, \quad n_2 a_2, \ldots \quad n_1' a_1', \quad n_2' a_2', \ldots$$

angesetzt; sie sollen als räumlich konstant angenommen werden, so dass Diffusion ausgeschlossen ist, und ein Problem der gewöhnlichen chemischen Kinetik vorliegt. Dann sind die bis zu dem beliebigen Zeitpunkt t erfolgten Umsätze der einzelnen Stoffe ohne weiteres im Einklang mit dem Gesetz der Stöchiometrie und können daher in der Form dargestellt werden:

$$-n_1 x, -n_2 x, \cdots + n_1' x, + n_2' x, \ldots$$

so dass die Konzentrationen der Stoffe zur Zeit t durch die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= n_1 (a_1 - x),\ c_2 = n_2 (a_2 - x), \ldots \\ c_1' &= n_1' (a_1' + x),\ c_2' = n_2' (a_2' + x), \ldots \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

angegeben werden.

Das Gesetz der chemischen Kinetik, das auf die Änderung von c_1 bezogen folgendermassen lautet:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots, \tag{2}$$

nimmt dann unter Berücksichtigung von (1) folgende Gestalt an, in der die Abhängigkeit der einzigen massgebenden Umsatzvariabeln x von der Zeit t unmittelbar hervortritt:

$$\frac{dx}{dt} = h (a_1 - x)^{n_1} (a_2 - x)^{n_2} \ldots - h' (a_1' + x)^{n_1'} (a_2' + x)^{n_2'} \ldots; \tag{3}$$

---

[1]) Abgedruckt aus: Festschrift zur Jahrhundertfeier der Königl. Universität Breslau am 2. August 1911, herausgeg. vom Schlesischen Philologenverein, Breslau (Trewendt und Granier) 1911; die Abhandlung ist auch im selben Verlage gesondert erschienen.

hierin hängen die Geschwindigkeitskonstanten h und h' mit den eigentlichen Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' durch die Gleichungen:

$$h = k n_1^{n_1 - 1} n_2^{n_2} n_3^{n_3} \ldots, \quad h' = \frac{k' n_1'^{n_1'} n_2'^{n_2'}}{n_1} \tag{3a}$$

zusammen.

Da die Differentialgleichung (3) der Reaktionsgeschwindigkeit bisher nur für experimentell behandelte Spezialfälle integriert wurde[1]), so soll sie im folgenden allgemein theoretisch untersucht werden.

§ 1. Die allgemeine Form des Integrals.

Mit Benutzung der Abkürzung:

$$G(x) = h(a_1 - x)^{n_1}(a_2 - x)^{n_2} \ldots - h'(a_1' + x)^{n_1'}(a_2' + x)^{n_2'} \ldots \tag{4}$$

lautet (3) einfacher:

$$\frac{dx}{dt} = G(x), \tag{5}$$

und aus ihr geht für $\frac{dx}{dt} = 0$ die Gleichung der chemischen Statik hervor:

$$G(x) = 0. \tag{6}$$

Das Integral von (5):

$$t = \int \frac{dx}{G(x)} + \text{konst.}, \tag{7}$$

d. h. dasjenige einer rationalen Funktion, ist bekanntlich mittels der elementaren Funktionen leicht ausführbar. Von besonderm Interesse wird nun aber die Art sein, wie die allgemeinen Resultate der Integralrechnung hier bei unserm chemischen Problem infolge der besondern Form zumal von $G(x)$ spezialisiert werden.

Um die Integration von (7) in bekannter Weise durchzuführen, stelle man die ganze rationale Funktion $G(x)$ mittels ihrer Nullstellen als Produkt dar:

$$\left.\begin{aligned} G(x) = m.(x-a).(x-b)^{\beta}.[x-(r'+ir'')]\,[x-(r'-ir'')] \\ .[x-(s'+is'')]^{\sigma}.[x-(s'-is'')]^{\sigma} \ldots \end{aligned}\right\}. \tag{8}$$

Hierin ist a eine einfache und b eine β-fache reelle Wurzel von (6); konjugiert komplexe Wurzeln, welche wegen der Realität der Koeffizienten von $G(x)$ immer paarweise auftreten müssen, sind $r' + ir''$ und

[1]) Man vergleiche besonders: W. Nernst und A. Schönflies, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 6. Aufl., München 1910, 5. Kap., § 9; A. Fuhrmann, Über die Differentialgleichung chemischer Vorgänge dritter Ordnung, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 89—95 (1889).

$r'-ir''$, sowie die σ-fachen Wurzeln $s'+is''$ und $s'-is''$; endlich bedeutet m eine Konstante, nämlich:

$$h.(-1)^{n_1+n_2+\cdots}-h'.$$

Um nur mit reellen Werten zu rechnen, ziehe man die konjugiert komplexen Grössen zusammen; man erhält:

$$G(x) = m(x-a)(x-b)^\beta[(x-r')^2+r''^2][(x-s')^2+s''^2]^\sigma \ldots \quad (9)$$

Jetzt zerlegt sich $\frac{1}{G(x)}$ folgendermassen in Partialbrüche:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{G(x)} = {} & \frac{A}{x-a} \\ & + \frac{B_1}{(x-b)^\beta} + \frac{B_2}{(x-b)^{\beta-1}} + \cdots + \frac{B_\beta}{x-b} \\ & + \frac{R_1 x + R_2}{(x-r')^2+r''^2} \\ & + \frac{S_1'.x+S_2'}{[(x-s')^2+s''^2)]^\sigma} + \frac{S_1''.x+S_2''}{[(x-s')^2+s''^2]^{\sigma-1}} + \cdots \\ & + \frac{S_1^{(\sigma)}.x+S_2^{(\sigma)}}{(x-s')^2+s''^2} + \cdots \end{aligned}\right\}; \quad (10)$$

hierin sind $A, B_1, B_2, \ldots R_1, R_2, S_1', S_2' \ldots$ Konstanten. Die Integration liefert nun entsprechend den einzelnen Zeilen von (10):

$$\left.\begin{aligned} t = \int\frac{dx}{G(x)} + \text{konst.} = {} & A.\ln(x-a) \\ & -\frac{B_1}{(\beta-1)(x-b)^{\beta-1}} - \frac{B_2}{(\beta-2)(x-b)^{\beta-2}} - \cdots + B_\beta.\ln(x-b) \\ & + \frac{1}{2}R_1\ln[(x-r')^2+r''^2] + \frac{R_1 r'+R_2}{r''}\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{x-r'}{r''}\right) \\ & + F\left[x, \ln[(x-s')^2+s''^2], \operatorname{arc}tg\left(\frac{x-s'}{s''}\right)\right] \\ & + \cdots + \text{konst}, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

worin F eine rationale Funktion der Argumente bedeutet. Hätte man die konjugiert komplexen Glieder in (8) nicht zusammengezogen, so wären hier statt der Verbindung des Logarithmus einer reellen quadratischen Funktion mit einem reellen Arcus tangens zwei Logarithmen komplexer Linearfunktionen aufgetreten[1]).

Das allgemeine Integral der Kinetik umkehrbarer Reaktionen setzt sich also aus rationalen Funktionen sowie aus reellen logarithmischen

[1]) Man sehe z. B. R. Fricke, Hauptsätze der Differential- und Integralrechnung, 3. Aufl., Braunschweig 1902, S. 212—213.

und zyklometrischen Funktionen von folgenden drei einfachen Gestalten zusammen:

$$\ln(x-a),\ \ln[(x-r')^2+r''^2],\ \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{x-r'}{r''}\right).$$

Für nicht umkehrbare Reaktionen, bei denen $k'=h'=0$ ist, reduziert sich $G(x)$ auf die Funktion:

$$g(x) = h\,(a_1-x)^{n_1}\,(a_2-x)^{n_2}\ldots, \tag{12}$$

welche nur die reellen, wenn auch im allgemeinen Falle mehrfachen Nullstellen $a_1, a_2, \ldots$ besitzt.

Das allgemeine Integral jeder nicht umkehrbaren Reaktion besteht daher aus Transzendenten der einzigen reellen Gestalt:

$$\ln(x-a),$$

sowie aus rationalen Funktionen, letzteres aber nur dann, wenn $g(x)$ mehrfache Faktoren besitzt.

Dieser Satz schliesst alle in der Literatur[1]) vorhandenen Formeln für nicht umkehrbare Reaktionen, nämlich für solche von der 1., 2. und 3. Ordnung, als besondere Fälle in sich. Da auch die nicht umkehrbaren Reaktionen höherer Ordnung durch den allgemeinen Satz in theoretischer Beziehung aufgeklärt sind, so sollen im folgenden nur noch umkehrbare Reaktionen behandelt werden. Deren Charakter hängt durchaus von der Art der Nullstellen von $G(x)$ ab.

§ 2. Die Wurzeln von $G(x) = 0$ und Beweis der Existenz und der Eindeutigkeit des chemischen Gleichgewichts.

Es handelt sich hier um die Feststellung, wieviel reelle Wurzeln die Gleichung $G(x) = 0$ immer besitzen muss; daran anschliessend soll dann auch die bisher noch nie allgemein gestellte zweite Frage beantwortet werden, welche unter den reellen Wurzeln denn das Gleichgewicht der Reaktion bestimmt. Insbesondere könnte man fragen, ob nicht Fälle denkbar sind, in denen alle Nullstellen von $G(x)$ komplex sind, und demgemäss kein chemisches Gleichgewicht möglich ist. Andererseits wäre zu erwägen, ob nicht bei Existenz mehrerer reeller Nullstellen von $G(x)$ auch mehrere Gleichgewichte möglich sind, von denen vielleicht alle ausser einem labil wären. Diese Fragen werden hier sofort ohne weitere Heranziehung der Thermodynamik allein auf Grund der Eigenschaften der Grundgleichung $G(x) = 0$ ihre Lösung finden.

Die Bezeichnung der Konzentrationen sei so eingerichtet, dass:

$$h\,a_1^{n_1}\,a_2^{n_2}\ldots > h'\,a_1'^{n_1'}\,a_2'^{n_2'}\ldots \tag{13}$$

---

[1]) Siehe a. a. O.

ist; dann wird in dem Reaktionsschema der Vorgang von links nach rechts verlaufen, wie aus (3) folgt, und die Umsatzvariable x wird in dem chemisch wirklich durchlaufenen Bereich stets positiv sein:

$$x \geqq 0. \tag{14}$$

Ferner sei durch eine geeignete Wahl der Bezeichnung erreicht, dass

$$\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \ldots \tag{15}$$

ist. Aus der naturwissenschaftlichen Bedeutung der Konstanten folgt ferner bei Beachtung von (13):

$$h > 0,\ h' > 0;\quad \alpha_1 > 0,\ \alpha_2 > 0, \ldots \alpha_1' \geqq 0,\ \alpha_2' \geqq 0, \ldots \tag{16}$$

Dann ist offenbar:

$$G(0) = h\alpha_1^{n_1}\alpha_2^{n_2}\cdots - h'\alpha_1'^{n_1'}\alpha_2'^{n_2'}\cdots \quad > 0,$$

$$G(\alpha_1) = \quad - h'(\alpha_1' + \alpha_1)^{n_1'}(\alpha_2' + \alpha_1)^{n_2'}\cdots < 0.$$

Also besitzt die Gleichung $G(x) = 0$ immer eine reelle positive Wurzel in dem Intervalle $(0, \alpha_1)$, wo α_1 die kleinste der linksstehenden, d. h. abnehmenden, Anfangskonzentrationen ist. Ist der Grad von $G(x)$ gerade, so muss dann, da die komplexen Wurzeln nur paarweise auftreten, noch eine zweite reelle Wurzel vorhanden sein. Ist dagegen der Grad von $G(x)$ ungerade, so kann die betrachtete reelle Wurzel die einzige sein; aber es ist auch möglich, dass noch mehr reelle Wurzeln vorhanden sind. Damit ist die erste Frage so weit gelöst, als es im allgemeinen Falle möglich ist; an Beispielen werden die Verhältnisse unten noch genauer erläutert werden. Für umkehrbare Reaktionen 1. und 2. Ordnung folgt insbesondere, dass hier $G(x)$ noch keine komplexen Nullstellen besitzen kann; dies ist vielmehr zuerst bei umkehrbaren Reaktionen 3. Ordnung möglich.

Um die zweite Frage nach dem Gleichgewichtswert von x, die hier sehr nahe liegt, zu beantworten, soll nunmehr zuerst gezeigt werden, dass in dem Intervall $(0, \alpha_1)$ nur eine einzige Wurzel von $G(x) = 0$ liegt, und dass diese Wurzel niemals mehrfach sein kann. Man führe ausser der Bezeichnung:

$$g(x) = h(\alpha_1 - x)^{n_1}(\alpha_2 - x)^{n_2}\ldots \tag{12}$$

noch die entsprechende ein:

$$g'(x) = h'(\alpha_1' + x)^{n_1'}(\alpha_2' + x)^{n_2'}\ldots \tag{17}$$

dann erhält unsere Gleichung die Form:

$$g(x) = g'(x),$$

und (13) lautet nun:

$$g(0) > g'(0).$$

Nimmt jetzt x von 0 an bis α_1 zu, so stellt in diesem Intervalle $y = g(x)$ eine von dem positiven Wert $g(0)$ bis zu $g(\alpha_1) = 0$ beständig

abnehmende, dagegen $y' = g'(x)$ eine von dem positiven (oder verschwindenden) Werte $g'(0) < g(0)$ bis zu $g'(\alpha_1)$ beständig wachsende Kurve dar. Aus der Monotonie der Ab- und Zunahme beider Kurven in dem Intervall folgt, dass sie hier genau einen und nur einen gemeinsamen Punkt haben müssen, dessen Abszisse dann eben eine Nullstelle von $G(x)$ darstellt. Ferner ergibt sich auch, dass die Kurven sich in diesem gemeinsamen Punkt nicht berühren können, da sie dann ein gemeinsames Linienelement von einheitlicher Richtung z. B. der Zunahme besitzen müssten; daher kann jene Nullstelle niemals mehrfach sein. Eine graphische Darstellung lässt diese Verhältnisse deutlicher überblicken; andererseits kann man auch die Beweise leicht analytisch führen. Beiläufig sei noch auf die Folgerung aus der Einfachheit jener Wurzel hingewiesen, dass die Gleichung $G(x) = 0$ bei einer Reaktion n. Ordnung niemals eine n-fache Wurzel, also z. B. bei einem Vorgange 2. Ordnung nie eine Doppelwurzel besitzen kann.

Diejenige Wurzel von $G(x) = 0$, welche das Gleichgewicht bestimmt, muss natürlich reell und wegen (13) und (14) auch positiv sein. Alle positiven Wurzeln aber, welche grösser als α_1 sind, machen in $g(x)$ die Ausdrücke:

$$\alpha_1 - x, \ \alpha_2 - x, \ldots$$

negativ, während diese doch im Gleichgewicht gemäss (1) bis auf einen positiven Faktor Konzentrationen (nicht etwa Konzentrationsänderungen) darstellen; daher kommen diese weitern positiven Wurzeln für das Gleichgewicht nicht in Betracht. So erhält man das Ergebnis:

Jene immer existierende reelle positive Wurzel ξ, die als einzige in dem Intervalle $(0, \alpha_1)$ liegt und stets einfach ist, ist der das chemische Gleichgewicht bestimmende Wert der Umsatzvariabeln x.

Damit ist die Existenz und die Eindeutigkeit des chemischen Gleichgewichts rein mathematisch-deduktiv aus Gleichung (6) ohne weitere Benutzung thermodynamischer Sätze nachgewiesen, und die zu Anfang dieses Paragraphen in Betracht gezogenen Fälle der Unmöglichkeit eines Gleichgewichts und des Vorkommens mehrerer Gleichgewichte derselben Reaktion können nicht eintreten.

Zur Erläuterung mögen einige Beispiele gegeben werden.

Eine Reaktion 2. Ordnung verlaufe nach dem Schema:

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_1' + A_2',$$

und es sei:

$$k : k' = h : h' = 4 : 1, \ \alpha_1 = \alpha_2 = 1, \ \alpha_1' = \alpha_2' = 0.$$

Dann ist:
$$G(x) = 4(1 - x)^2 - x^2 = 0;$$

beide Wurzeln $x_1 = 2$, $x_2 = {}^2/_3$ sind positiv. Da x_2 dem Intervalle $(0, 1)$ angehört, ist $x_2 = \xi = {}^2/_3$ der Gleichgewichtswert. In der Tat ist $(1 - x_2)$ positiv, während $(1 - x_1)$ negativ ist[1]).

Während dieses Beispiel wirklichen Experimenten (über Esterbildung) entnommen wurde, müssen für umkehrbare Reaktionen dritter und höherer Ordnung willkürliche Zahlenwerte gewählt werden, da solche Vorgänge bisher noch nicht aufgefunden wurden.

Eine Reaktion 3. Ordnung:

$$A_1 + A_2 + A_3 \rightleftarrows A_1' + A_2' + A_3'$$

sei durch die Zahlenwerte bestimmt:

$$k:k' = h:h' = 9:1;\ \ a_1 = a_2 = a_3 = 1;\ \ a_1' = a_2' = 0{\cdot}1;\ \ a_3' = 100.$$

Die zugehörige Gleichung:

$$G(x) = 9(1-x)^3 - (0{\cdot}1 + x)^2 . (100 + x) = 0$$

hat die drei reellen Wurzeln:

$$x_1 = 0{\cdot}1394;\quad x_2 = -0{\cdot}871;\quad x_3 = -6{\cdot}59.$$

Hier ist $\xi = x_1$; es ist in dem Intervall $(0, 1)$ gelegen, wie notwendig.

Demselben Reaktionsschema 3. Ordnung seien jetzt folgende Zahlenwerte zugeordnet:

$$k:k' = h:h' = 8:1;\ \ a_1 = a_2 = a_3 = 1;\ \ a_1' = a_2' = a_3' = 0.$$

Dann hat: $$G(x) = 8(1-x)^3 - x^3 = 0$$

eine reelle und zwei komplexe Wurzeln:

$$x_1 = \frac{2}{3},\ x_2 = 1 + i\frac{\sqrt{3}}{3},\ x_3 = 1 - i\frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Hier ist $\xi = x_1$; es liegt, wie erforderlich, in dem Intervalle $(0, 1)$.

Am Schlusse dieses Abschnitts möge noch eine Klasse von Reaktionen *n*. Ordnung behandelt werden, für welche die Gleichung $G(x) = 0$ allgemein auflösbar ist.

Es sei:

$$n_1 + n_2 + \cdots = n_1' + n_2' + \cdots = n,$$

und zugleich sollen die Anfangskonzentrationen in stöchiometrischen Verhältnissen gegeben sein, also:

$$n_1 a,\ n_2 a, \ldots n_1' a',\ n_2' a', \ldots$$

Dann ist die zugehörige Gleichung:

$$G(x) = h(a - x)^n - h'(a' + x)^n = 0.$$

[1]) Siehe W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., Stuttgart 1909, S. 568 f. u. S. 585, oder W. Nernst und A. Schönflies, a. a. O., S. 164.

Unter Benutzung der n. Einheitswurzeln:

$$\varepsilon_j = \cos\frac{2j\pi}{n} + i\sin\frac{2j\pi}{n}, \quad (j = 0, 1, 2, \ldots n-1)$$

und der Abkürzungen:

$$\varkappa = \sqrt[n]{h}, \quad \varkappa' = \sqrt[n]{h'},$$

wobei die positiven Werte zu nehmen sind, sind die gesuchten Wurzeln der Gleichung:

$$x_j = \frac{\varkappa\alpha - \varepsilon_j\varkappa'\alpha'}{\varkappa + \varepsilon_j\varkappa'}, \quad (j = 0, 1, 2, \ldots n-1),$$

Sie sind sämtlich verschieden und einfach. Reell ist für ungerades n allein:

$$x_0 = \frac{\varkappa\alpha - \varkappa'\alpha'}{\varkappa + \varkappa'};$$

für gerades n sind die folgenden beiden Lösungen reell:

$$x_0 = \frac{\varkappa\alpha - \varkappa'\alpha'}{\varkappa + \varkappa'}, \quad x_{n/2} = \frac{\varkappa\alpha + \varkappa'\alpha'}{\varkappa - \varkappa'};$$

die übrigen sind konjugiert komplex. In jedem Falle ist der Gleichgewichtswert:

$$\xi = x_0 = \frac{\varkappa\alpha - \varkappa'\alpha'}{\varkappa + \varkappa'}.$$

Spezialfälle sind:

$$G(x) = \varkappa^n(\alpha - x)^n - \varkappa'^n(\alpha + x)^n, \quad \xi = \alpha \cdot \frac{\varkappa - \varkappa'}{\varkappa + \varkappa'};$$

$$G(x) = \varkappa^n(\alpha - x)^n - \varkappa'^n x^n, \quad \xi = \alpha \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa + \varkappa'};$$

hierhin gehört auch das zweite oben behandelte Beispiel 3. Ordnung.

§ 3. Die Reaktionskinetik.

Auf Grund der angestellten Untersuchung von $G(x)$ folgt nun:

In den Integralen der Reaktionen 1. und 2. Ordnung kann die Verbindung des Logarithmus einer quadratischen Funktion mit einem dazu gehörenden arc tg nicht vorkommen; dies ist erst bei den umkehrbaren Reaktionen 3. Ordnung der Fall, da erst hier komplexe Nullstellen von $G(x)$ auftreten können.

Dass sich tatsächlich in der chemischen Literatur eine Formel mit arc tg für Einzelreaktionen der hier betrachteten Art nicht findet, erklärt sich nun daraus, dass bisher keine umkehrbare Reaktion 3. oder höherer Ordnung beobachtet, und eine allgemeine Untersuchung des Massenwirkungsgesetzes nicht vorgenommen wurde. Daher möge für das oben

berechnete Beispiel eines Vorgangs 3. Ordnung, zu dem die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = 8(1-x)^3 - x^3$$

gehört, die Lösung angegeben werden:

$$t = -\frac{1}{4}\ln\left(x-\frac{2}{3}\right)+\frac{1}{8}\ln\left(x^2-2x+\frac{4}{3}\right)$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{12}\operatorname{arc\,tg}\left[\sqrt{3}(x-1)\right]+C.$$

Bei dem andern oben gegebenen Reaktionsbeispiel 3. Ordnung treten dagegen nur die gewöhnlichen Logarithmen auf, da dort allein reelle Wurzeln vorkommen.

Für die im vorigen Abschnitte behandelte besondere Klasse von Reaktionen n. Ordnung, deren Differentialgleichung lautet:

$$\frac{dx}{dt} = h(a-x)^n - h'(a'+x)^n,$$

lässt sich das Integral offenbar vollkommen in seinem Bau überschauen und auch explizit angeben.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass das Integral der chemischen Kinetik offenbar immer folgenden Bau hat [vgl. (11) und das soeben gegebene Beispiel 3. Ordnung]:

$$t = A.\ln(x-\xi)+\cdots,$$

wo ξ der Gleichgewichtswert ist. Setzt man $x=\xi$ hierin ein, so wird auf der rechten Seite der erste Summand unendlich, während die übrigen, wegen der Einfachheit von ξ als Nullstelle von $G(x)$, endlich bleiben; daher wird der zugehörige Wert von t immer unendlich. Hierin liegt der allgemeine mathematische Beweis der bekannten Tatsache, dass das chemische Gleichgewicht stets aperiodisch in unendlich langer Zeit erreicht wird.

Zur Theorie der Normalelemente.

Von

P. J. H. van Ginneken und H. R. Kruyt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 11.)

Unter den zahlreichen bekannten galvanischen Ketten gibt es einige, die ganz besonders dadurch in den Vordergrund treten, dass sie bei bestimmter Temperatur und gegebenem Drucke eine konstant bleibende E. K. aufweisen, und dass sie ferner in mehrern Richtungen ein auffallend regelmässiges Verhalten zeigen.

Solchen Elementen hat man den Namen „Normalelemente“ beigelegt, weil sie bekanntlich als Normalien, als Probestein zur Feststellung elektromotorischer Kräfte benutzt werden können. Sowohl im Zusammenhang mit andern Untersuchungen, wie auch zwecks Feststellung des allgemein theoretischen Zusammenhangs, haben wir untersucht, 1. welche Anforderungen an ein solches Normalelement zu stellen sind, und 2. in welcher Weise eine derartige Kette aufgebaut sein muss, damit sie diesen gestellten Anforderungen Genüge leiste.

I. Da wir voraussetzten, dass ein Normalelement das Grundmass der E. K. ist, so ergibt sich daraus, dass wir seine E. K., in einem gegebenen Momente unter bestimmten Verhältnissen in der festgesetzten Einheit ausgedrückt, kennen müssen.

Diese allgemeine Anforderung, die an ein Normalelement zu stellen ist, schliesst eine ganze Reihe von Bedingungen in sich, die wir nunmehr näher erörtern wollen. Da wir die E. K. kennen müssen „unter bestimmten Verhältnissen“, haben wir zunächst festzustellen, welche Variabelen auf die E. K. der Kette Einfluss ausüben; ferner in welchem quantitativen Zusammenhange die betreffenden Variabelen ihren Einfluss auf die E. K. ausüben.

Falls z. B. Temperatur und Druck die E. K. der Kette merklich beeinflussen, so bleibt dieselbe dennoch völlig als normale brauchbar, wenn wir nur den Zusammenhang zwischen der Temperatur (bzw. dem Drucke) und der E. K. genau kennen[1]). Hätte sich ergeben, dass auch

[1]) Je geringer indes derartige Einflüsse sind, um so mehr eignet sich das In-

die Zeit einen merklichen Einfluss auf die E.K. ausübt, so müsste uns auch die Abhängigkeit der E.K. von der Zeit bekannt sein, falls es sich darum handle in einem „bestimmten Zeitpunkte“ die E.K. zu kennen. Es liegt auf der Hand, dass dadurch der praktische Wert einer derartigen Kette sehr stark herabgesetzt sein würde, da man in diesem Falle die Vorgeschichte derselben genau kennen müsste, d. h. es müssten dann bei jeder Bestimmung das Alter der Kette, sowie die Temperaturen und Drucke, denen sie früher ausgesetzt war, bekannt sein.

Fassen wir das Vorangehende zusammen, so ergibt sich, dass, unabhängig von der Vorgeschichte der Kette, ihre E.K. bei zwei Messungen unter identischen Verhältnissen die nämliche sein muss. Dies bedeutet aber keineswegs, dass sich in der Kette keine fortschreitenden Vorgänge abspielen dürfen; im Gegenteil, wir werden sogleich dartun, dass jede galvanische Kette notwendig ein System bildet, das nicht im Gleichgewicht ist, das somit einem Gleichgewichtszustande entgegen zu gehen bestrebt ist, und dass sich somit fortdauernd ein Vorgang in der Kette vollzieht. Das Ende dieses Vorgangs wird sein, dass ein Gleichgewichtszustand eintritt und damit eine E.K. gleich Null.

Es ist denn auch keine einzige Normalkette auf unbegrenzte Zeit brauchbar. Wir müssen aber die Anforderung stellen, dass die betreffenden Vorgänge derart sind und so verlaufen, dass während längerer Zeit das Fortschreiten derselben ohne Einfluss auf die E.K. der Kette ist. Je länger diese Frist ist, um so besser.

Ein solcher Vorgang findet z.B. statt beim Stromdurchgang durch die Kette. Selbst bei Kompensationsmessungen wird man dieser Tatsache Rechnung zu tragen haben. Ein anderer Vorgang, der ganz allgemein stattfindet, ist die Diffusion; wir haben unsere Aufmerksamkeit denn auch ganz speziell diesem Prozess zugewandt.

Eine Umsetzung, die sich sehr wahrscheinlich in Ketten abspielt, die Merkurosulfat als Depolarisator enthalten, ist die Hydrolyse dieses Salzes; die Versuchsergebnisse an diesem Salze sind denn auch von dem einen von uns an den oben aufgestellten prinzipiellen Anforderungen geprüft worden[1]).

---

strument zum praktischen Gebrauch. Denn wenn auch die betreffenden Funktionen bekannt sind, so erfordern sie dennoch die Ermittlung des Parameters. Der Einfluss des Drucks auf die E. K. derartiger Ketten ist im allgemeinen gering, so dass die Bestimmung des Drucks für unsere Zwecke wohl überflüssig sein dürfte. Je nachdem der Temperaturkoeffizient einer Normalkette ein geringerer ist, um so weniger nötig wird es sein, die Temperatur der Kette genau zu kennen.

[1]) van Ginneken, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 687 (1911).

Wir können somit bereits jetzt feststellen, dass die Veränderlichkeit des Drucks und der Temperatur zulässig ist, da sich der Einfluss derselben auf die E. K. qualitativ ermitteln lässt; ferner, dass die E. K. sich mit der Zeit nicht ändern darf, bzw. keine Abhängigkeit derselben vom zeitlichen Verlauf der sich in der Kette abspielenden Vorgänge vorhanden sein darf.

Schliesslich aber darf die E. K. keine Funktion sein von jeglichen andern Grössen, deren Einfluss auf die E. K. sich nicht quantitativ ermitteln lässt.

Unter diesen Grössen ist in erster Linie die Beschaffenheit der in der Kette vorhandenen Stoffe, wie z. B. die Korngrösse der festen Substanzen, die Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmaterials zu nennen, letztere speziell in Hinsicht auf die Art, in der es bearbeitet wurde (gehämmert, gefeilt, geglüht, gewalzt). Der Zusammenhang zwischen diesen Grössen und der E. K. lässt sich vielfach nicht bestimmen, und damit könnte es scheinen, dass überhaupt das Anfertigen einer Normalkette nicht möglich wäre. Überlegen wir indes, welchen Zwecken ein Normalelement dienen soll, so ergibt sich, dass wir den hieraus entstehenden Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen dennoch imstande sind.

Wir betonten bereits, dass ein Normalelement einen Probestein abgeben soll, mittels dessen man durch direkten Vergleich eine unbekannte E. K. messen kann, indem man die Tatsache benutzt, dass die Normalkette stets eine E. K. aufweist, deren Grösse man ein für allemal mittels direkter Messung hat festgelegt. Hauptsache ist also, dass die benutzte Kette (bzw. die benutzten Ketten) die nämliche Spannung haben wie das Normalelement (bzw. die Normalelemente), an dem (denen) die ein für allemal geltenden direkten Messungen ausgeführt worden sind. Die Anforderung, die an eine wirkliche Normalkette zu stellen sind, lässt sich also darauf zurückführen, dass die zur direkten Messung benutzte Kette sich bequem reproduzieren lässt. Die Brauchbarkeit einer bestimmten Kette als Normalelement ist somit durch die Tatsache bestimmt, dass sie jedesmal, wenn eine solche Kette nach einer ganz bestimmten Vorschrift hergestellt wird, die nämliche, konstant bleibende E. K. aufweist. In diesem Falle werden die Schwierigkeiten, von denen oben die Rede war, hinfällig.

Der Reproduzierbarkeit ist, obwohl sie in abstracto von sekundärer Bedeutung ist, eine essentielle Bedeutung beizulegen in Hinsicht auf die Verwendbarkeit einer bestimmten Kette (bzw. einer bestimmten Art von Normalelementen) in der Messtechnik.

Dies leuchtet sofort ein, wenn man sich folgendes überlegt: Be-

reits früher wurde der Gedanke ausgesprochen, die Einheit der E. K. statt der der Stromstärke als primäre internationale elektrische Einheit festzulegen und dabei das Normalelement als Grundmass zu benutzen. Es ist wohl ohne weiteres deutlich, dass niemand dabei denkt an eine oder einige Ketten, die an irgend einem Orte als Vergleichsobjekt aufbewahrt werden, wie dies z. B. beim Normalmeter der Fall ist. Man nimmt in unserm Falle an, dass die richtige Einheit garantiert ist in (praktisch) allen Elementen, die von verschiedenen Personen zu verschiedenen Zeiten hergestellt werden. Der Fehler, der infolge der Inkonstanz einiger Ketten auftreten könnte, wird in dieser Weise völlig umgangen.

Wenn eine gewisse Normalkette sich nicht bequem reproduzieren lässt, wird die Bedeutung dieser Kette für Wissenschaft und Technik eine viel geringere sein, da in diesem Falle die Konstanz als ungenügend und zu unsicher zu betrachten wäre. Beim Studium der Normalelemente ist also darauf zu sehen, dass man nicht nur Anforderungen stellt, die sich direkt theoretisch kontrollieren lassen, sondern dass gleichzeitig sichere Vorschriften zur Herstellung gegeben werden, die sich bequem ausführen lassen.

Zu den Vorgängen, die die Konstanz der E. K. beeinflussen und den Wert derselben abhängig machen von der Zeit sowie von andern Faktoren, die sich nicht in Rechnung ziehen lassen, gehört eine Reihe von Erscheinungen, die wir nunmehr gesondert erörtern wollen. Die Folgen veränderlicher, äusserer Bedingungen, denen die Kette ausgesetzt wird, sollen so schnell wie möglich ihren Endwert erreichen, mit andern Worten: Jedwede hysteretischen Erscheinungen werden die Brauchbarkeit eines Normalelements in hohem Masse herabsetzen. Ausserdem aber ist es selbstverständlich, dass der Endwert eindeutig bestimmt sein soll, dass somit metastabile Gleichgewichte nicht eintreten dürfen.

Jede Diskontinuität in der Abhängigkeit der E. K. von den äussern Verhältnissen wird selbstverständlich bedingt von einer Diskontinuität in den Vorgängen innerhalb der Kette infolge einer Änderung dieser Verhältnisse. Da nun derartige unstätig vor sich gehende Umwandlungen (Phasenumwandlungen) sowohl auf metastabile Zustände wie auf daraus entstehende Hysteresen führen können, so ist in der an die Kette zu stellenden Anforderung, dass eine Hysterese ausgeschlossen sei, die des nicht Vorhandenseins irgend einer Diskontinuität eingeschlossen.

Nun haben Ernst Cohen und Kruyt[1]) vor kurzem darauf hin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 84 (1910).

gewiesen, dass im Westonschen Element derartige Erscheinungen eintreten können, und zwar speziell in den dort benutzten Amalgamen. Zu derselben Kategorie von Störungen gehören die von Ernst Cohen und van Ginneken[1]) studierten Umwandlungen der Zinkamalgame im Clarkschen Element, während die Untersuchungen über Umwandlungselemente[2]) ergeben haben, dass auch in der gesättigten Elektrolytlösung des Clarkschen Elements derartige Erscheinungen auftreten können.

Übrigens möchten wir besonders betonen, dass die meisten Untersuchungen der letzten Jahre über Normalelemente sich gerade mit dem Studium der oben gestellten Anforderungen befassen[3]).

Es war denn auch nur unser Zweck, in dieser Einleitung die Anforderungen und die damit zusammenhängenden Fragen zu erörtern und festzustellen, und zwar in der Form, in der sie sich uns zeigen, wenn es gilt, die Erfordernisse der Praxis und deren Realisierbarkeit miteinander zu vergleichen.

II. Denken wir uns nunmehr, dass die Vorschriften zur Herstellung der benutzten Präparate einer Normalkette festgesetzt sind, und dass wir sämtliche Abweichungen der E. K., die mit der Verwendung ungeeigneter Präparate zusammenhängen, vermieden haben, so erhebt sich die Frage, in welcher Weise eine solche Kette zu konstruieren ist, damit den Bedingungen der Brauchbarkeit, die wir oben entwickelten, Genüge geleistet sei.

Wir wollen die Frage beantworten mittels gewisser Betrachtungen, die wir der Phasenlehre entnehmen, wie es ja früher auch bereits von andern versucht wurde. Wir haben dann aber zunächst festzustellen, weshalb und inwiefern die Phasenlehre uns hier den Weg zu zeigen imstande ist. Sie gibt uns bekanntlich einen Einblick in die Gleichgewichtsbedingungen heterogener Systeme. Ihre Anwendbarkeit ist somit in erster Instanz auf diejenigen Fälle beschränkt, in denen tatsächlich Gleichgewichtszustände vorliegen[4]).

Nun bildet aber eine galvanische Kette keineswegs ein System, das im Gleichgewicht ist, da sie ja Arbeit zu liefern imstande ist. Auf die Kette als ganzes wird sich die Phasenlehre somit nicht ohne wei-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 437 (1910).

[2]) Vgl. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 179 (1900).

[3]) Für die Literatur vgl. unsere zitierten Abhandlungen.

[4]) Der eine von uns (Kruyt) wird in nächster Zeit die relative Richtigkeit dieser Beschränkung näher erörtern.

teres anwenden lassen. Die vergeblichen Versuche von Nernst[1]) und Bancroft[2]) liefern in dieser Richtung schlagende Belege. Da es nun aber bekanntlich dennoch möglich ist, Ketten mit ganz bestimmter E. K. darzustellen, die sich im Laufe der Zeit nicht ändert, so ergibt sich, dass die in solchen Ketten vorhandenen Systeme in ganz bestimmter Weise von einem vollkommenen Gleichgewichte abweichen.

Es handelt sich somit darum, festzustellen, inwiefern in einer Normalkette Gleichgewicht, bzw. Nichtgleichgewicht herrschen muss. Ohne Zweifel werden gewisse Phasenkomplexe sich miteinander im Gleichgewicht befinden, wie dies bereits früher von Reinders[3]) nachgewiesen wurde, als er die Betrachtungen von Nernst und die von Bancroft einer eingehenden Besprechung unterzog. Reinders Auffassung lässt sich in diesen Worten aussprechen: Jedes Normalelement soll aus zwei Teilen zusammengesetzt sein, die jeder für sich invariante $(p.t)$ Systeme bilden[4]).

Da in keiner der ältern Abhandlungen auf diesem Gebiete näher erörtert wurde, auf welchen Gründen dieser Übergang vom Phasengleichgewicht zur elektromotorischen Kraft fusst, wollen wir an dieser Stelle angeben, in welcher Weise diese These sich aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen ableiten lässt, und zwar im Zusammenhang mit den Voraussetzungen, auf denen sie fusst.

Die E. K. einer galvanischen Kette setzt sich zusammen aus der Summe der Potentialdifferenzen zwischen jeder der Elektroden und dem sie umspülenden Elektrolyten und dem Diffusionspotential, das sich an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte ausbildet.

Bilden die Phasen an jeder der Elektroden ein invariantes System (bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke), so wird die Summe jeglicher Potentiale für jede Phase denselben Wert haben, i. e. wird die Summe des thermodynamischen Potentials Z und des elektrischen Potentials V die nämliche sein. Wir werden also z. B. im Kathodensystem finden, dass die Summe der Potentiale $Z + V$ in jeder Phase

---

[1]) Theoretische Chemie, 4. Aufl. Stuttgart 1903, S. 697 (und in den ältern Auflagen). Seit der 5. Auflage fehlt dieser Abschnitt. Vgl. auch W. Jaeger, Die Normalelemente, Halle 1902, S. 9.

[2]) Journ. phys. Chem. 2, 427 (1898).

[3]) Verslag Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 11 [I], 115 (1902) und Zeitschr. f. physik. Chem 42, 225 (1903).

[4]) Durch diesen Ausdruck wird nach Schreinemakers, Chem. Weekbl. 7, 197 (1910) und: Heterogene Gleichgewichte (Braunschweig 1911) III, 61 ff. angegeben: invariant, wenn Druck und Temperatur konstant gehalten werden.

einen gewissen Wert a hat, ebenso im Anodensysteme einen andern Wert b. Nun sind bei einem invarianten $(p.t)$ System die Konzentrationen aller Phasen bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke bestimmt, und damit ist in jeder Phase des sich selbst überlassenen Systems das thermodynamische Potential Z bestimmt. In jeder Phase sind somit bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke $(Z + V)$ sowie Z bestimmt. Somit besitzt auch das elektrische Potential einer jeden Phase einen eindeutig bestimmten Wert.

An beiden Elektroden hat somit die Potentialdifferenz zwischen der Elektrodenphase und der Elektrolytphase einen völlig bestimmten Wert, wenn das Phasengleichgewicht an jeder der Elektroden ein invariantes $(p.t)$ ist. Damit ist dann aber auch eine erste Bedingung für das Normalelement festgelegt, da das Diffusionspotential[1]) bestimmt ist durch die Konzentration der beiden Elektrolyte.

Die oben mitgeteilte Reinderssche Auffassung ist nun völlig richtig, ohne weiteres aber ungenügend und unbefriedigend. Seiner Auffassung gemäss wäre z. B. das Clarksche Normalelement in seiner ursprünglichen Form:

$$Zn - \underset{\text{fest}}{ZnSO_4 . 7H_2O} - \text{Lösung, gesättigt in bezug auf } ZnSO_4 . 7H_2O$$

$$- \text{Lösung, gesättigt in bezug auf } Hg_2SO_4 - \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} - Hg$$

vom theoretischen Standpunkt ebensogut ein Normalelement wie die heute verwendete Form.

Dass diese Auffassung dem Tatbestande nicht entspricht, glauben wir dadurch erklären zu können, dass Reinders nicht oder vielmehr nicht in der richtigen Art und Weise die Diffusion in der Kette in Rechnung zieht.

Die Einstellung des Gleichgewichts des sich nicht im Gleichgewicht befindlichen Systems, das die galvanische Kette bildet, vollzieht sich infolge der speziellen Konstruktion in ganz bestimmter Weise, und zwar durch und in Begleitung von einem Elektrizitätstransport. Hierbei sind indes andere Arten der Gleichgewichtseinstellung nicht ausgeschlossen; bei Hydroketten tritt unter diesen störenden Vorgängen wohl die stets stattfindende Diffusion am stärksten in den Vordergrund.

Reinders stellt zwar das Vorhandensein der Diffusion fest, doch lässt er sie ferner bei seinen Ausführungen ausser Betracht. Er schreibt[2]):

[1]) Näheres hierüber auf S. 752.

[2]) Verslag. Kon. Akad. log cit. S. 124.

„Zwischen den beiden Elektrolyten einer Kette liegt kein Gleichgewicht vor; sie haben das Bestreben, sich durch Diffusion homogen zu mischen. Nun ist aber die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen zwei Elektrolyten meist sehr gering, und sie wird, falls die Diffusion eine schwache ist, sich nur wenig ändern. Da ferner die E.K. einer Kette die Summe ist der Potentialdifferenzen, die an der Grenze der beiden Elektrolyte und an den Grenzen zwischen den Elektrolyten und den Elektroden auftreten, so kann man ein scheinbares Gleichgewicht und damit eine konstante E.K. erreichen, wenn man die Diffusion so gering wie möglich macht[1]).

Hierfür ist es nötig, dass zwischen den Elektroden und ihrem Elektrolyt Gleichgewicht herrsche. Weiter aber darf sich in einer konstanten Kette das Gleichgewicht nicht ändern, wenn man den Strom schliesst, und infolgedessen eine Umsetzung zwischen den Phasen stattfindet. Das System soll bei konstantem t und p invariant sein."

Es ist nun u. E. nicht richtig, vorauszusetzen, dass die Diffusion zur Erreichung einer konstanten E. K. „so gering wie möglich" sein muss. In einem theoretisch richtig konstruierten Element wird sie bis zu einem gewissen Betrage stattfinden können, ohne in irgend welcher Weise die E.K. zu beeinflussen.

Welchen Anforderungen ein derartiges Element Genüge leisten muss, wird sich sogleich zeigen, wenn wir untersuchen, was nötig ist, damit nicht nur der Stromdurchgang, sondern auch die Diffusion das Gleichgewicht in den Elektrodensystemen nicht ändere. Die nachfolgenden Betrachtungen befassen sich mit diesem Problem. Wir wollen zu diesem Zwecke gewisse Punkte, die bereits von Reinders angedeutet wurden, näher erörtern, um in dieser Weise zu einem Prinzip zu gelangen, das allgemeiner ist als das von ihm angegebene.

Häufig stellt man als allgemeine, notwendige und genügende Bedingung für Normalelemente, dass beim Stromdurchgang in beiden Richtungen die Zusammensetzung der Phasen unverändert bleibt. Wenn dies richtig ist, so müssen wir nach dem oben Mitgeteilten noch die Anforderung stellen, dass die Zusammensetzung der Phasen sich auch nicht infolge der Diffusion ändern darf.

Dann aber treten zwei Fragen in den Vordergrund: Welches sind eigentlich die Phasen in einem Element? und ferner: Von welcher dieser Phasen hat die Zusammensetzung direkten Einfluss auf den Wert der E.K. der Kette?

Schliesst man die Diffusion aus, so ist es nicht schwer, die Phasen

[1]) Der Sperrdruck rührt von uns her. van Ginneken und Kruyt.

anzugeben. Zieht man dagegen die Diffusion in Rechnung, so erhebt sich die Frage, ob die Elektrolytlösung nur eine Phase bildet oder mehrere oder unendlich viele homogene Phasen.

Es ist nun leicht einzusehen, dass auch, falls man die Diffusion in Betracht zieht, wir uns die Elektrolytlösung aus zwei homogenen Phasen zusammengesetzt denken können. Wir können dies beweisen, indem wir die zweite Frage beantworten: Von welchen Phasen übt die Zusammensetzung direkten Einfluss auf die E. K. der Kette?

Diese E. K. ist die algebraische Summe folgender Potentialdifferenzen: zwischen der ersten Elektrode und der diese berührenden Schicht der Lösung; zwischen der zweiten Elektrode und der an diese grenzenden Flüssigkeitsschicht (diese Schicht und die zuerstgenannte haben eine verschiedene Zusammensetzung!); ferner haben wir die unendlich vielen Diffusionspotentiale in Rechnung zu ziehen, die in der Lösung von der einen Elektrode bis zur andern vorliegen. Die Summe dieser letztern ist aber im stationären Zustande der Kette[1]) nur abhängig von der Zusammensetzung der äussersten Schichten. Wenn wir uns also vorstellen, dass die nichthomogene Lösung aus unendlich vielen Schichten besteht, die jede für sich homogen sind, so ist die Summe der Diffusionspotentiale, d. h. die Potentialdifferenz zwischen den Enden nur abhängig von der Zusammensetzung der beiden an den Enden vorhandenen homogenen Phasen, welche Zusammensetzung diese auch haben mögen. Die zwischenliegende Phasenreihe bildet nur einen nichtpolarisierbaren Leitungsdraht für die Elektrizität und hat nur der Bedingung Genüge zu leisten, dass sie ein genügend grosses Leitvermögen aufweist.

In ihrer primitivsten Form können wir uns also die Kette denken nach dem Schema in Fig. 1. Über das Verhalten der beiden homogenen Elektrolytphasen einander gegenüber ist dabei keinerlei Voraussetzung gemacht, auch nicht was Ausschluss der Diffusion betrifft. In dieser Weise ersehen wir gleichfalls, dass das Verteilen der Kette in zwei Teile zum Zwecke derartiger Betrachtungen nicht ein gesuchtes Vorgehen ist, sondern ein Verfahren, das in der Natur der Sache liegt. Dass wir hierbei einen Teil der Kette ausser Betracht lassen, gibt ebensowenig Anlass zu Bedenken, wie das ausser Betracht lassen des kupfernen Schliessungsdrahtes; beide Teile sind notwendig und ebensowenig, bzw. ebensosehr essentiell für die Kette[2]).

---

[1]) Aus den Messungen ergibt sich auf experimentellem Wege, dass der stationäre Zustand in den bekannten Ketten sich bald einstellt.

[2]) Zu welchen Konsequenzen man kommt, wenn man den Schliessungsdraht

Es sind nun die vier genannten Hauptphasen M_1, E_1, E_2 und M_2, deren Zusammensetzung in einem Normalelement konstant sein muss, sowohl beim Durchgang des Stroms, wie während der Diffusion. Für

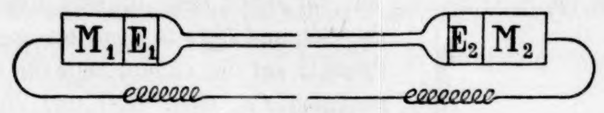


Fig. 1.

den Stromdurchgang gilt nun folgende Regel: Damit beim Stromdurchgang in beiden Richtungen die Zusammensetzung der vier Hauptphasen sich nicht ändere, ist es nötig und genügend, dass in jedem der Teile der Kette die dort vorhandenen beiden Hauptphasen einen Teil bilden eines invarianten $(p.t)$-Systems, in welchem die Substanz (Molekülart) die den Strom leitet, als Komponente[1]) vorkommt und als solche mitgezählt wird.

Es leuchtet nun auch ein, dass eine analoge Regel für die Diffusion gelten muss: Damit bei der stattfindenden Diffusion die Zusammensetzung der vier Hauptphasen sich nicht ändere, ist es nötig und genügend, dass in jedem der Teile der Kette die dort vorhandenen beiden Hauptphasen einen Teil eines invarianten $(p.t)$ Systems bilden, in welchem die diffundierende Substanz als Komponente[2]) vorkommt.

Wir wollen nunmehr die Bedeutung dieser beiden Regeln zunächst illustrieren durch ihre Anwendung auf die Hulettsche Kette, auf die Daniellsche und auf das Clarksche Element.

Die Hulettsche Kette mit Bodenkörper, die nach dem Schema:

$$Cd - \underset{\text{fest}}{CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O} - \text{Lösung, gesättigt in bezug auf } CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$$

$$|\ \text{Lösung, gesättigt in bezug auf } CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O - \underset{\text{fest}}{CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O} -$$

$$CdHg \text{ (2 Phasensystem)}$$

---

nicht aus der Betrachtung ausschaltet, ergibt sich bei näherer Betrachtung der Bemerkung von Bancroft (loc. cit. S. 429): „It should be noticed that adding copper wire to close the circuit increases the number of components by one, but also increases the number of phases by one, thus leaving the variance unchanged.“ Wenn nun aber der Metalldraht aus Messing (homogene Mischkristallphase *Cu* und *Zn*) gemacht wäre, also zwei neue Komponenten in einer Phase enthielte, so wäre damit die Zahl der Variationen um eine vergrössert, und die E. K. damit nicht mehr konstant?

[1]) Eventuell auch: als Verbindung von Komponenten.

[2]) Eventuell auch: als Verbindung von Komponenten.

zusammengesetzt ist, genügt den Anforderungen, die in der ersten Regel zum Ausdruck kommen, aber nicht denen der zweiten Regel. Nach der ersten Regel können wir uns die Kette aufgebaut denken aus den nachstehenden invarianten (*p*, *t*) Systemen: auf der einen Seite die drei Komponenten *Cd*, SO_4 und H_2O in den drei angegebenen Phasen; auf der andern Seite die vier Komponenten *Cd*, SO_4, H_2O und *Hg* in den vier genannten Phasen. Die beiden Hauptphasen bilden auf beiden Seiten einen Teil dieser Systeme, und auf beiden Seiten ist die den Strom leitende Substanz, und zwar in beiden Fällen das Kadmium, vorhanden. Die zweite Regel lässt sich auf die Hulettsche Kette nicht anwenden. Es wird ja zweifelsohne Quecksilber als Sulfat vom Amalgampol zum andern hinüber diffundieren. Das Quecksilber ist indes an jener Seite nicht vorhanden in einem invarianten (*p*, *t*) System, in dem es als Komponente mitzuzählen ist. Die Diffusion wird denn auch die Ursache sein, dass in diesem System das Gleichgewicht gestört wird, und zwar dadurch, dass das Quecksilber das metallische Kadmium amalgamieren wird: im Verlaufe der Zeit wird die E. K. der Kette infolgedessen fallen.

Fig. 2.

Handelt es sich darum, die Hulettsche Kette zu einer streng theoretischen Normalkette zu machen, so wäre darin festes Kadmium durch ein Kadmiumamalgam zu ersetzen, das gleichfalls ein Zweiphasensystem bildet, das aber aus andern Phasen gebildet ist als das bereits vorhandene Amalgam. Die Zusammensetzung dieses zweiten heterogenen Amalgams kann der Bijlschen[1]) graphischen Darstellung (Fig. 2) entnommen werden. Sie ist darin mit den Buchstaben *FG* angedeutet.

Auch auf derjenigen Seite, an der das Quecksilber in der bisher gebräuchlichen Form der Kette fehlt, würde sodann ein invariantes

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

$(p.t)$ System zugegen sein, in welchem dieses Metall als Komponente mitzuzählen ist. Es möge vorläufig dahingestellt bleiben, ob eine derartige Kette in der Praxis zur Verwendung kommen könnte.

Die Daniellsche Kette nach dem Schema:

$$Cu - \underset{\text{fest}}{CuSO_4.5H_2O} - \text{Lösung gesättigt in bezug auf } CuSO_4.5H_2O$$

$$|\ \text{Lösung, gesättigt in bezug auf } ZnSO_4.7H_2O - \underset{\text{fest}}{ZnSO_4.7H_2O} - Zn$$

genügt gleichfalls den Anforderungen der ersten Regel, nicht aber denen der zweiten. Diffundiert das Kupfersulfat zur Zinkelektrode, so findet es dort kein invariantes $(p.t)$ System, in welchem es vorhanden ist. Diese Tatsache bildet dennoch nicht die geringste der Schwierigkeiten, die die Kette ungeeignet als Normalelement machen. Diese Schwierigkeiten sind, ausser der genannten, die folgenden: die Kette enthält als Elektrode feste Metalle, die bekanntlich kein unveränderliches Potential aufweisen. Ferner aber ist der Depolarisator, das Kupfersulfat, sehr stark löslich und zeigt dementsprechend eine grosse Diffusionsgeschwindigkeit[1]).

Die beiden zuletzt genannten Schwierigkeiten könnte man teilweise, der oben entwickelten theoretischen wohl ganz aus dem Wege gehen, falls man das Zink ersetzen könnte durch eine Zweiphasenlegierung von Kupfer und Zink. Sodann wäre ein Kupfer enthaltendes invariantes $(p.t)$ System im Elektrodenraum vorhanden, und die Diffusion könnte dann das Gleichgewicht nicht ändern. Die grosse Diffusionsgeschwindigkeit würde dann keine Schwierigkeiten bedingen, falls sich das Gleichgewicht in der betreffenden Legierung schnell genug einstellte. Diese Einstellungsgeschwindigkeit würde sich in hohem Masse beschleunigen lassen, wenn eine der Phasen dieser Legierungen flüssig wäre. Es ergibt sich somit, dass tatsächlich eine Grenze für die Diffusionsgeschwindigkeit vorliegt, auch für den Fall, dass den Anforderungen der zweiten Regel Genüge geleistet wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit soll nämlich so gering sein, dass die Menge diffundierender Substanz, die pro Zeiteinheit in den andern Teil der Kette gelangt, stets geringer ist als die, die das invariante System aufzunehmen imstande ist, ohne den Gleichgewichtszustand zu verlassen, oder, mit andern Worten: die Diffusionsgeschwindigkeit soll geringer sein als die Einstellungsgeschwindigkeit der Phasengleichgewichte in den beiden Teilen der Kette[2]).

---

[1]) Vielleicht wäre es besser, hier von Diffusionsintensität zu reden.

[2]) Die nämliche Regel gilt selbstverständlich für die Intensität des elektrischen Stroms; dieser lässt sich aber beliebig innerhalb bestimmter Grenzen halten.

Es ist somit wünschenswert, dass dem Depolarisator eine nicht zu grosse Löslichkeit zukomme, und dass eine eventuell vorhandene Zweiphasenlegierung eine flüssige Phase enthalte, da in diesem Falle das Gleichgewicht sich ziemlich schnell einstellen kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist somit wohl innerhalb gewisser Grenzen[1]) zu halten, aber innerhalb derselben wird es keineswegs notwendig sein, sie so gering als möglich zu machen.

Wir wollen uns nunmehr dem Clarkschen Element zuwenden. Auf die Kette in ihrer ursprünglichen Form lässt sich unsere erste Regel wohl, die zweite aber nicht anwenden. Die Schwierigkeit, die beim Daniellschen Element durch die grosse Löslichkeit des Depolarisators bedingt wurde, liegt hier nicht vor, und die Tatsache, dass das Merkurosulfat sich ganz besonders zu diesem Zweck eignet, war dann auch wohl der erste Grund zur Verwendung dieser Kette als Normale. Die Änderungen, die man später vorgenommen hat, sind nichts anderes als (zufällige?) Anwendungen der oben entwickelten Prinzipien.

Was wir beim Daniellschen Element zur Umgehung der theoretischen Schwierigkeiten vorschlagen, lässt sich hier gut ausführen. Wir können hier nämlich eine Legierung des Zinks mit dem Metall Quecksilber (dem flüssigen Metall der andern Elektrode, dessen Salz einen so geeigneten Depolarisator abgibt) benutzen, eine Zweiphasenlegierung, deren eine Phase ausserdem flüssig ist.

Das Clarksche Element in seiner heutigen Form leistet denn auch den beiden obengenannten theoretischen Bedingungen völlig Genüge. Es dürfte überflüssig sein, hier noch nachdrücklich zu betonen, dass dasselbe gilt für das Westonsche Element mit Bodenkörper. Beide Ketten enthalten auf beiden Seiten invariante (p, t) Systeme, in denen die Metall- und Elektrolytphasen vorhanden sind, und in denen, im Gegensatz zur Hulettschen Kette, auf beiden Seiten das diffundierende Quecksilber zugegen ist.

Es lässt sich nachweisen, dass im Anodensystem des Westonschen Elements festes Kadmiumsulfat vorhanden sein muss, aber es dürfte überflüssig sein, hierauf noch in Einzelheiten einzugehen.

Wir verzichten darauf, hier noch ausführlich zu erörtern, wie wichtig und notwendig das Vorhandensein jeder der Phasen ist, und welche (in der Praxis oft nicht nachweisbaren) Abweichungen eintreten, wenn eine der Phasen fehlt. Es ist ja bekannt, dass die Elemente der Weston-

[1]) Eine zweite, praktische Grenze, die wohl stets ausserhalb der besprochenen liegen wird, ist natürlicherweise angegeben durch die Notwendigkeit einer nicht zu kurzen Lebensdauer der Kette, wie im ersten Paragraphen (vgl. S. 745) erörtert wurde.

Co. festes $CdSO_4 . {}^8/_3\, H_2O$ nicht enthalten, was unter den nötigen Kautelen die praktische Brauchbarkeit der Ketten wenig zu beeinflussen scheint. So hat man sich auch bei manchen wissenschaftlichen Untersuchungen der Hulettschen Ketten bedient, ohne dass das Fehlen des festen Salzes auf Schwierigkeiten führte.

Es ist hier unser Zweck, vom theoretischen Standpunkt, eine allgemeine Antwort zu geben auf die Frage, welche die von der Theorie erforderte Zusammensetzung der Normalelemente sein muss. Von diesem Standpunkt betrachtet muss auch die Hulettsche Kette festes Kadmiumsulfat enthalten; denn ist dies nicht der Fall, so wird beim Stromdurchgang die Konzentration der Elektrolytlösung auf der einen Seite steigen, während sie auf der andern Seite fällt, und damit wird sich selbstverständlich die E. K. der Kette ändern. Überlässt man indes die Kette sich selbst, so wird der frühere Zustand wieder erreicht werden. In diesem letzten Punkte liegt denn auch ein Unterschied vor zwischen der Hulettschen Kette ohne Bodenkörper und der Kette der Weston-Co., die gleichfalls keinen Bodenkörper enthält. In der letztgenannten ändert sich beim Durchgang des Stroms die Gesamtkonzentration des $CdSO_4$ in der Lösung. Infolgedessen wird nach eventuellem Kurzschluss eine Regeneration nicht stattfinden, während dies ceteris paribus in der Hulettschen Kette ohne Bodenkörper wohl der Fall sein würde.

Ausserdem aber und prinzipiell aus demselben Grunde würde eine Änderung der Gesamtkonzentration im Hulettschen Element keinen Einfluss auf die E. K. ausüben, während dies beim Element der Weston-Co. wohl der Fall ist. Das feste $CdSO_4$ ist also, wenn der Ausdruck gestattet ist, im Westonschen Element um einen Grad notwendiger als in der Hulettschen Kette.

Aus der Tatsache, dass mehrere Elemente, was ihre Zusammensetzung betrifft, den Bedingungen der ersten Regel genügen, während sie sich der zweiten Regel nicht fügen, ergibt sich, dass mit der letztgenannten neue Bedingungen eingeführt wurden. Beide Regeln beziehen sich auf verschiedene Stoffe, die erste auf die den Strom leitenden, die zweite auf die diffundierenden Stoffe. Aber wenn auch bei der Diffusion eine der Substanzen, z. B. das Quecksilber im Clarkschen Element, eine spezielle Stellung einnimmt, so beteiligen sich doch tatsächlich sämtliche Stoffe an der Diffusion. So liegt die Sache eigentlich auch bei der Stromleitung. Der grosse Unterschied zwischen den beiden Bedingungen liegt denn auch nicht so sehr darin, dass sie sich auf verschiedene Stoffe beziehen. Die Stromleitung aber kann in den beiden Teilen der Kette mittels verschiedener Stoffe stattfinden, während

bei der Diffusion von einer Seite zur andern dieselbe Substanz an beiden Seiten eine Rolle spielt. Der grosse Unterschied liegt darin, dass die zweite Bedingung auch erfordert, dass dieselbe diffundierende Substanz auf beiden Seiten vorhanden ist. Und da nun, wie bereits betont wurde, tatsächlich sämtliche Stoffe sich an der Diffusion beteiligen, gilt dies für alle in der Kette vorhandenen Stoffe. In dieser Weise stellt sich heraus, dass die zweite Bedingung die erste bereits umfasst.

Es steht somit fest, 1. dass sowohl der Stromdurchgang wie die Diffusion an beiden Seiten ein invariantes (p, t) System der vorhandenen Komponenten erfordern, falls die E. K. konstant sein soll; 2. dass es im Zusammenhang mit der stattfindenden Diffusion nötig ist, dass auf beiden Seiten dieselben Komponenten zugegen sind.

Es leuchtet nun wohl ohne weiteres ein, dass die Zusammenfassung dieser beiden Punkte auf folgende allgemeine Bedingung für das Normalelement führt: Das Normalelement setzt sich zusammen aus zwei Teilen, die jeder für sich invariante (p, t) Systeme **derselben** Komponenten bilden.

Was man hier unter den „zwei Teilen" zu verstehen hat, wurde bereits oben auseinandergesetzt. Jeder Teil ist nämlich der Komplex derjenigen Phasen, die vorhanden und miteinander im (Phasen-)Gleichgewicht sind an der Stelle, wo der metallische Pol und die Elektrolytlösung sich berühren. Die hier gegebene allgemeine Bedingung ist einfach und lässt sich bequem anwenden; sie gibt uns ein Mittel, um ohne spezielle Voraussetzungen sofort einzusehen, ob ein bestimmtes Element in bezug auf die darin vorhandene Anzahl Phasen ein komplettes Normalelement ist oder nicht. Man wählt die Komponenten, untersucht, ob dieselben auf beiden Seiten vorhanden sind, und ob sich auf beiden Seiten dieselbe Zahl von Phasen befindet wie die der Komponenten.

Im Westonschen und Clarkschen Element z. B. sind dieselben vier Komponenten[1]) auf beiden Seiten in vier Phasen vorhanden. Die beiden Teile des Westonschen (bzw. des Clarkschen) Elements sind somit nichts anderes als zwei verschiedene invariante (p, t) Gleichgewichte desselben quaternären Systems.

Das Hulettsche Element, wie wir es oben (vgl. S. 754) in theoretischer verbesserter Form beschrieben, nämlich mit zwei verschiedenen heterogenen Kadmiumamalgamen, wäre aus zwei Vierphasensystemen desselben Systems zusammengesetzt. Dieses System enhält

[1]) Man kann als Komponenten wählen: Cd (bzw. Zn), Hg, H_2O und SO_4. Aber auch z. B. Cd (bzw. Zn), Hg, H_2O und Hg_2SO_4.

nämlich drei derartige Vierphasengleichgewichte, die jedes für sich als Teil eines Elements benutzt werden können. Von den drei möglichen Kombinationen zwischen diesen besitzt eine spezielle Vorteile, und zwar die, die das Westonsche Element aufweist.

Für das Zink enthaltende System gilt das nämliche. Inzwischen haben die schon auf S. 748 erwähnten, von Ernst Cohen und van Ginneken ausgeführten Untersuchungen[1]) ergeben, dass bei dem Clarkschen Element eine Schwierigkeit vorliegt, die sich nicht umgehen lässt. Die besprochene Diskontinuität und die damit zusammenhängenden hysteretischen Erscheinungen der Phasengleichgewichte treten hier nämlich in einem der Systeme auf, und zwar in dem Zinkamalgam, das bei 20° einen Umwandlungspunkt aufweist. Für Einzelheiten verweisen wir auf die genannte Abhandlung. Dass man sich übrigens auch bei der Westonsche Kette vor einer derartigen Diskontinuität zu hüten hat, wurde von Ernst Cohen und Kruyt[2]) bereits früher nachgewiesen.

Über die Zahl der Komponenten lässt sich noch folgendes aussagen: Im allgemeinen wird sie für eine wässerige Lösungen enthaltende Kette vier sein. Wenn wir metastabile Zustände ausschliessen, haben wir dann zwei Metalle, das gemeinschaftliche negative Ion und Wasser. Handelt es sich um eine Kette mit geschmolzenem Elektrolyt, so genügen drei Komponenten. Ziehen wir auch metastabile Zustände in Betracht (dann aber stehen wir nicht einer Normalkette in dem besten Sinne des Worts gegenüber), so können wir uns Ketten denken, die eine wässerige Elektrolytlösung enthalten und drei Komponenten. Zu diesen Ketten gehört z. B. das Umwandlungselement:

$$Zn - \underset{\text{fest}}{ZnSO_4 . 6\, H_2O} - \text{Lösung, gesättigt in bezug auf } ZnSO_4 . 6\, H_2O \mid$$
$$\text{Lösung, gesättigt in bezug auf } ZnSO_4 . 7\, H_2O - \underset{\text{fest}}{ZnSO_4 . 7\, H_2O} - Zn.$$

Diese Kette ist somit gleichfalls ein Normalelement unter der Bedingung, dass die metastabile Salzphase sich nicht spontan umwandelt.

Für metastabile Zustände und geschmolzene Elektrolyte lässt sich ein Normalelement zusammensetzen aus zwei Komponenten, z. B.:

Metall M (Modifikation α) — geschmolzenes Salz des Metalls M | geschmolzenes Salz des Metalls M — Metall M (Modifikation β).

Auch diese Kette ist ein Normalelement unter der Bedingung, dass die metastabile Phase sich nicht spontan umwandelt. In dem gewöhn-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 437 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 84 (1910).

lichen Falle, wo es sich um stabile Zustände und wässerige Lösungen handelt, sind also in dem Normalelement vier Komponenten vorhanden, so dass die Bedingung, der ein Normalelement genügen muss, sich, weniger allgemein, so ausdrücken lässt: Ein Normalelement besteht aus zwei Vierphasensystemen derselben vier Komponenten. Ein gewöhnliches Normalelement enthält somit im allgemeinen acht Phasen.

Nach vielen ältern Betrachtungen zählte man deren eine geringere Anzahl, weil man das Element nicht in der gehörigen Weise in zwei Teile teilte und mehrere Phasen, die jetzt jede für sich gezählt werden, als nur eine in Rechnung zog: z. B. die Elektrolytlösung, das feste Kadmiumsulfat (bzw. Zinksulfat).

Es liessen sich noch mehrere Anwendungen der oben gegebenen theoretischen Ausführungen machen, doch wir glauben genügend scharf angegeben zu haben, welcher Zusammenhang in einem Normalelement notwendig zwischen der Zahl der Phasen und Komponenten bestehen muss, und in welcher Weise dieser Zusammenhang uns auf phasentheoretischer Basis zu einer allgemeinen Bedingung (Definition) des Normalelements führt.

Zusammenfassung.

In dem ersten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung wurden die Anforderungen erörtert, denen ein Normalelement genügen muss. In dem zweiten Abschnitt wurde mittels phasentheoretischer Betrachtungen dargelegt, dass die von einer derartigen Kette zu erfüllende Hauptbedingung die folgende ist: Sie sei zusammengesetzt aus zwei Teilen, die jeder für sich invariante (p, t) Systeme **derselben** Komponenten sind.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Mai 1910.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

ente.

ngen
nden,
sich,
aus
ches

gere
zwei
rden,
feste

enen
scharf
ment
ehen
nsen-
des

die
dem
dar-
gung
len,
npo-

CHEMIE

J. H. VAN 'T HOFF